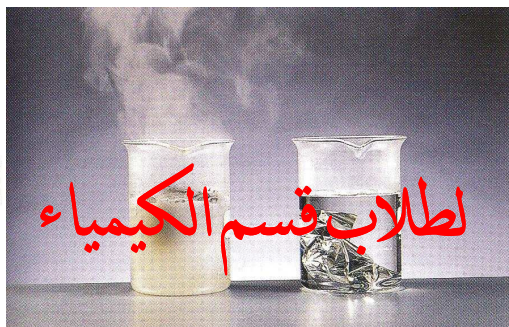
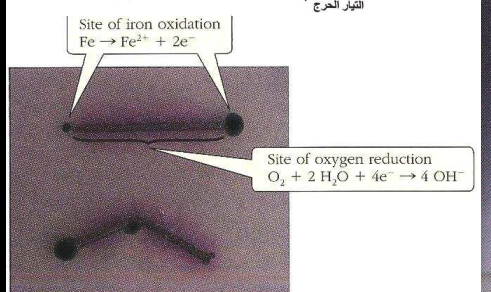
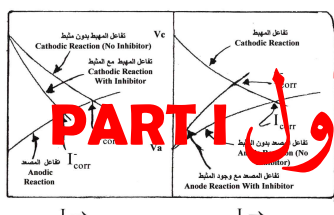
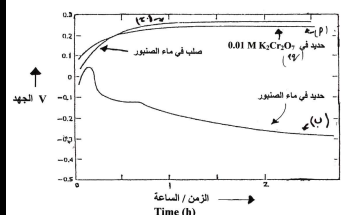


الكيمياء الكهربية المتقدمة

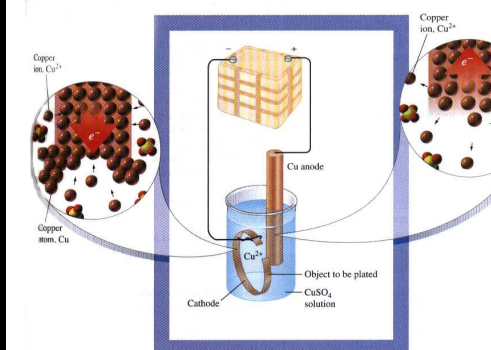
ADVANCED ELECTROCHEMISTRY



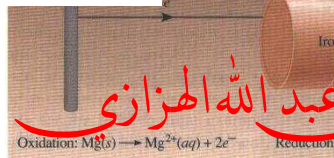
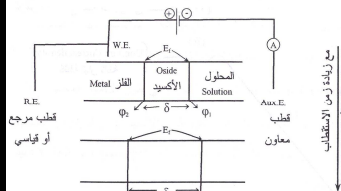
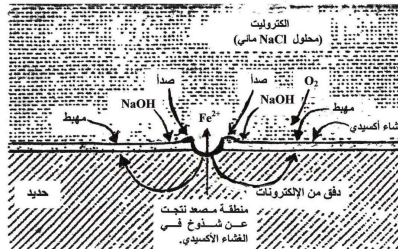
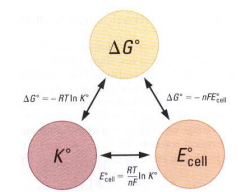
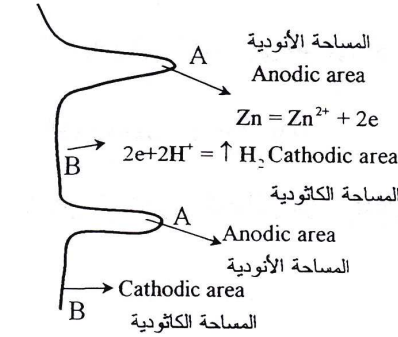
لطلاب قسم الكيمياء



الجزء الأول



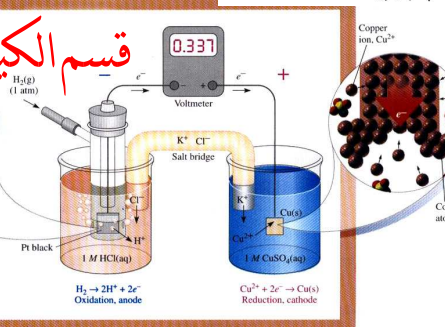
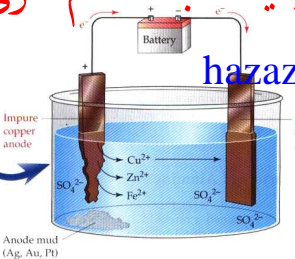
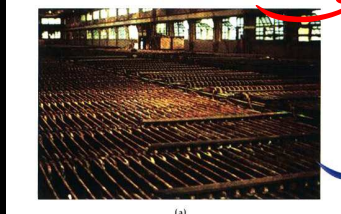
إعداد



د. عمر بن عبد الله الهزازي

hazazi@hotmail.com

قسم الكيمياء - كلية العلوم التطبيقية - جامعة أم القرى



الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

١٥	INTRODUCTION : مقدمة
١٦	مقدمة
١٧	الخلية الجلفانية
٢١	خلية التحليل الكهربائي
٢٤	CORROSION : الفصل الثاني : التآكل
٢٥	أمثلة توضيحية لتآكل المعادن
٣٥	مضار التآكل
٣٧	مقاومة التآكل
٣٩	مزيد من القراءة : منع التآكل (الحماية من التآكل)
٣٩	مثبطات التآكل
٣٩	طلاء سطح المعدن
٤٠	تغطية سطح المعدن بشحم أو زيت
٤٠	السماح بتكون فلم رقيق من أكسيد المعدن
٤٠	الحماية المصعدية
٤٠	الحماية المهبطية
٤٤	الحماية المهبطية بواسطة وصل معدن بمعدن آخر
٤٨	CORROSION MECHANISM : الفصل الثالث : ميكانيكية التآكل
٥٠	ميكانيكية التآكل
٥٧	تآكل الحديد (صدأ الحديد)
٥٧	العملية الأنودية
٥٧	العملية الكاثودية
٦٠	الفصل الرابع : الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٦٨	الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية
٧٣	قطب الهيدروجين القياسي
٧٦	تفاعلات الأكسدة والإختزال لقطب الهيدروجين
٨٠	جهود الإختزال القياسية
٨٣	قطب الأكسجين
٨٣	تفاعل قطب الأكسجين في المحاليل القلوية والمائية
٨٤	تفاعل قطب الأكسجين في المحاليل الحامضية
٨٥	تطبيقات حسابية على قطب الهيدروجين وقطب الأكسجين
٨٩	الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل
٩٥	جدول جهود الإختزال القياسية
١٠٠	مصدر الاختلافات في الجهود الكهربائية
١٠٠	أ) التآكل نتيجة اختلاف الفلزات : الفلزات غير المتشابهة
١٠٤	ب) التآكل نتيجة اختلاف منطقتين على نفس الفلز
١٠٦	الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية
١٠٧	أولاً : خلايا التآكل الجلفاني
١١٢	مزيد من القراءة : خلايا تآكل مكونة من فلزات غير متماثلة
١١٩	أمثلة توضيحية للتآكل الجلفاني الناتج من معدنين مختلفين
١١٩	مثال توضيحي (١)
١٢٠	مثال توضيحي (٢)
١٢٥	وجود الشوائب
١٢٦	التأثير الحراري على المعدن
١٢٦	التأثير الكيميائي على المعدن
١٢٨	ثانياً : التآكل التركيزي للخلية (خلايا التركيز)

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

١٢٨	أ) خلايا التآكل الناتج من الاختلاف في تركيز الأكسجين (خلايا التهوية التفاضلية)
١٣٠	مثال توضيحي (١)
١٣١	مثال توضيحي (٢)
١٣٣	مثال توضيحي (٣) : تأكل القطرة
١٣٥	مثال توضيحي (٤) : تأكل ألواح المعادن الرأسية
١٣٧	مثال توضيحي (٥) : تأكل أنبوب مدفون
١٣٨	الطرق العملية لاستبعاد الأكسجين من المحاليل
١٤٠	مزيد من القراءة : خلايا فرق التركيز في الأكسجين
١٤٣	ب) التآكل الناتج من الاختلاف في تركيز الإلكتروليت
١٥٠	ثالثاً : الخلايا الإليكتروليتيّة
١٤٦	٣) خلايا الفلز مع الأكسيد
١٤٨	٤) خلايا فرق الإجهاد

١٥١ الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

١٥٢	أ) انبعاث الهيدروجين
١٥٥	مزيد من القراءة : ميكانيكية تصاعد الهيدروجين
١٥٨	ب) ميكانيكية امتصاص الأكسجين
١٦٢	مزيد من القراءة : تفاعل تصاعد غاز الأكسجين

١٦٥ الفصل التاسع : مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

١٦٦	الطاقة الحرة
١٧١	أمثلة محلولة

١٧٥ الفصل العاشر : ظواهر الإستقطاب

الفهرس

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

١٨١	الفصل الحادي عشر : تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها
١٨٢	أولاً : استقطاب الحفز
١٨٧	ثانياً : استقطاب التركيز
١٩٣	الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللانفعالية)
١٩٤	نظريات الخمول
١٩٤	النظرية الأولى
١٩٥	النظرية الثانية
١٩٨	طرق زيادة سمك الأغشية الأكسيدية
١٩٩	الطريقة الأولى : الطريقة الجلفانوستاتيكية
٢٠٠	الطريقة الثانية : طريقة فرق الجهد الأستاتيكي
٢٠٣	تصنيف الخمول
٢٠٣	أ) الخمول الكيميائي
٢٠٣	أمثلة توضيحية
٢٠٥	خطر أيونات الهاليدات على الغشاء الأكسيدي
٢٠٦	مزيد من القراءة : الخمول الكيميائي
٢٠٧	ب) الخمول الميكانيكي
٢٠٧	مثال توضيحي
٢٠٨	مزيد من القراءة : الخمول الميكانيكي
٢١٠	ج) خمول المعادن بواسطة الإستقطاب الأنودي
٢١٢	مزيد من القراءة : الخمول الأنودي
٢١٤	الفصل الثالث : طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢٢٤ الفصل الرابع عشر : منحنيات (التيار – الجهد) في خلايا التآكل

- ٢٢٥ (١) المعدن المتآكل يشبه خلية جلفانية مغلقة
- ٢٢٨ (٢) تأثير الإزدواج الجلفاني لقطب الخارصين مع البلاتين على معدل تآكل الخارصين
- ٢٣٠ (٣) تأثير مساحة كل من الأنود والكاثود على معدل التآكل
- ٢٣٢ (٤) تنافس تفاعلين على قطب المهبط
- ٢٣٤ (٥) تأثير إضافة عامل مؤكسد على سطح الكاثود على معدل التآكل

٢٣٥ الفصل الخامس عشر : تآكل الأحياء الدقيقة

- ٢٣٧ (١) البكتيريا المختزلة للكبريتات
- ٢٣٨ (٢) بكتيريا الكبريت
- ٢٣٩ (٣) الكائنات الدقيقة للمنجنيز والحديد
- ٢٤٠ (٤) الكائنات الدقيقة المكونة لأغشية حيوية مجهرية

٢٤١ الفصل السادس عشر : تآكل الإجهاد

٢٤٧ الفصل السادس عشر : التقصف الهيدروجيني

٢٥٠ الفصل الثامن عشر : التآكل الحثي

٢٥٤ الفصل التاسع عشر : التآكل بالإحتكاك

٢٥٦ الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

- ٢٥٧ أولاً : الاختيار الجيد لمواد الإنشاء والتشييد

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٢٥٩	ثانياً : ظروف التعديل
٢٥٩	أمثلة توضيحية
٢٦١	مزيد من القراءة : مثبتات التآكل
٢٦٣	ثالثاً : التغطيات
٢٦٣	أ) التغطيات الفلزية
٢٦٦	ب) التغطيات الغير فلزية الغير عضوية
٢٦٧	مساويء التغطيات الغير عضوية الغير فلزية
٢٦٨	ج) التغطيات العضوية
٢٦٨	١) التغطيات العضوية المؤقتة
٢٦٨	٢) التغطيات بالبويات
٢٦٩	مدى صلاحية غشاء البوية لحماية ووقاية الفلز
٢٦٩	قياس معدل التآكل لفلز مدهون ببوية
٢٦٩	طرق التأكد من الوقاية التامة من التآكل بالتغطية بالبويات
٢٦٩	محاسن التغطية بالبوية
٢٧٠	مساويء التغطية بالبوية
٢٧٢	مزيد من القراءة : الحماية بالطلاء
٢٧٤	سادساً : التصميم
٢٧٤	قواعد عامة كفيلة عند تطبيقها بتقليل خطر التآكل
٢٧٧	سابعاً : الحماية الأنودية والكاثودية
٢٧٧	الحماية الكاثودية (المهبطية)
٢٧٩	مزيد من القراءة عن الحماية المهبطية
٢٨٠	ثامناً : الحماية الأنودية (المصعدية)
٢٨٠	الهدف من تكوين الغشاء الأكسدي
٢٨٠	طرق الحصول على طبقة أكسيد الألومينيوم
٢٨١	مزيد من القراءة : الحماية الأنودية
٢٨٣	أ) الحماية الأنودية بإضافة مواد مؤكسدة

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- ٢٨٥ (ب) الحماية الأنودية بواسطة الإستقطاب الأنودي بالطريقة الكهربائية
٢٨٦ قياس معدل التآكل
٢٨٨ مزيد من القراءة : الحماية ضد التآكل (ملخص)

٢٩١ الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

- ٢٩٢ الوقاية بواسطة التصميم
٢٩٤ صفات التصميم الجيد
٢٩٦ مانعات التآكل (المنبطات)
٢٩٦ نظرية المانعات المصعدية والمهبطية
٢٩٩ زيادة مقاومة التآكل للفلزات والسبائك
٣٠٠ أثر إزالة الشوائب على مقاومة التآكل للفلزات
٣٠١ الفلزات النقية وفائدتها العملية
٣٠٣ الوقاية المهبطية
٣٠٣ ميكانيكية الوقاية المهبطية
٣٠٨ تطبيق الوقاية المهبطية
٣١٣ الوقاية المصعدية
٣١٥ المواد الواقية
٣١٦ الطليات الفلزية
٣٢٠ الطليات التحويلية الكيميائية
٣٢١ الطليات العضوية والبطانات
٣٢٣ المواد الخزفية الواقية

٣٢٥ الفصل الثاني والعشرون : الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربياً

- ٣٢٦ العوامل المؤثرة على خصائص الفلزات المترسبة عند الأقطاب
٣٢٦ (١) كثافة التيار

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٣٢٦	أثر فقاعات غاز الهيدروجين المصاحب لترسب الفلز
٣٢٨	(٢) تركيز الإلكتروليت
٣٢٨	(٣) درجة الحرارة
٣٢٩	(٤) المادة الغروية
٣٢٩	ميكانيكية عمل المواد الغروية المضافة
٣٣٠	(٥) طبيعة القطب
٣٣٠	(٦) طبيعة الإلكتروليت
٣٣٠	أثر نوع الأنيون على الراسب
٣٣١	أثر تكافؤ الكاتيون
٣٣١	أثر الأيونات المعقدة
٣٣١	(١) معقدات السانيدات
٣٣٢	(٢) معقدات الكروم

٣٣٣ الفصل الثالث والعشرون : تعادل الأيونات المختلفة في آن واحد

٣٣٩ الفصل الرابع والعشرون : فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي

٣٤٤	إزالة الإستقطاب لترسب الفلز
-----	-----------------------------

٣٤٦ الفصل الخامس والعشرون : العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

٣٤٧	أولاً : العمليات التطبيقية المهبطية (الكاثودية) ذات الأهمية الصناعية
٣٤٧	(١) عمليات الطلاء بالكهرباء
٣٤٨	(٢) استخلاص الفلزات كهربياً
٣٤٨	(٣) عملية التنقية الكهربائية
٣٤٨	(٤) استخلاص الفلزات من مصهور أملاحها
٣٤٨	(٥) عمليات التشكيل والتصلب بالكهرباء

الفهرس

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

٣٤٩	٦) الطباعة بالكهرباء
٣٤٩	٧) تحليل الماء من محاليل قلوية
٣٤٩	٨) تحضير مساحيق الفلزات بالتحليل الكهربائي
٣٤٩	٩) استخدام الهيدروجين الناتج عند المهبط في عملية تنظيف الفلزات
٣٤٩	١٠) إنتاج الهيدروجين
٣٥٢	١١) الإختزال الإليكتروليتي للمركبات غير العضوية
٣٥٢	١٢) الإختزال الإليكتروليتي للمركبات العضوية
٣٥٤	ثانياً : العمليات المصعدية التطبيقية
٣٥٤	١) عمليات إنتاج كل من الكلور والفلور والأكسجين
٣٥٤	معلومات خاصة بتصاعد الكلور المصعدي
٣٥٥	٢) عمليات استخراج الفلزات النقية من الخرقة
٣٥٥	٣) عمليات تنقية الفلزات
٣٥٥	٤) عمليات الأكسدة المصعدية
٣٥٦	الأكسدة الأنودية للمركبات غير العضوية
٣٥٧	الأكسدة الأنودية للمركبات العضوية
٣٥٨	٥) عمليات التلميع بالكهربائية
٣٥٨	٦) عمليات التصعيد
	٧) عمليات التنظيف المصعدي

٣٥٩ الفصل السادس والعشرون : اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

٣٦٠	كفاءة التيار
٣٦١	كفاءة الطاقة
٣٦١	العلاقة بين كفاءة التيار وكفاءة الطاقة
٣٦١	تأثير كثافة التيار
٣٦٣	العمليات المهبطية التطبيقية
٣٦٣	أولاً : الطلاء الفلزي الكهروكيميائي

الفهرس

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣٦٣	الأغراض من عمليات الطلاء الكهروكيميائي
٣٦٦	المواصفات التي يجب أن تتحقق في الطلاء الكهروكيميائي
٣٦٨	العوامل المؤثرة على مواصفات التغطية الفلزية
٣٦٨	أولاً : التصاق طبقة الطلاء
٣٦٩	طرق تنظيف السطح المراد طلاؤه كهروكيميائياً
٣٦٩	(أ) التنظيف الكيميائي
٣٦٩	(ب) التنظيف الميكانيكي
٣٧٠	عيوب طريقة التنظيف الميكانيكي
٣٧٠	(ج) التنظيف الكهروكيميائي
٣٧١	(١) التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي
٣٧١	أثر تعادل أيونات الهيدروجين عند الكاثود
٣٧١	عيوب التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي
٣٧١	(ب) التنظيف الكهروكيميائي المصعدي
٣٧٢	ثانياً : تماسك طبقة الطلاء
٣٧٤	أثر إضافة المواد الغروية على تصاعد غاز الهيدروجين
٣٧٥	ثالثاً : تكامل واستمرار طبقة الطلاء
٣٧٥	طرق تقليل مسام الطلاء
٣٧٦	رابعاً : تجانس سمك الطلاء
٣٧٨	تأثير نوعية الإليكترووليت على تجانس الطلاء
٣٧٩	القدرة على قذف الإليكترووليت
٣٧٩	العوامل المؤثرة على قدرة الإليكترووليت على القذف
٣٧٩	طرق تحسين قدرة القذف للإليكترووليت
٣٨٠	قياس قوة القذف للإليكترووليت
٣٨١	حمامات الطلاء
٣٨٣	أقسام حمامات الطلاء
٣٨٤	تأثير كثافة التيار في تحديد نوعية الطلاء الكهروكيميائي المترسب

الفهرس

إعداد / د. عمر بن عبد الله الهزاري

٣٨٥	اكتساب أو استخلاص الفلزات كهربياً
٣٨٦	إنتاج مساحيق الفلزات
٣٨٧	أهم شروط إنتاج مساحيق الفلزات
٣٨٨	عمليات اتحاد مع إلكترونات الإختزال الكهروكيميائي
٣٨٩	عمليات التنظيف المهبطي
٣٩١	تنقية الفلزات التجارية بواسطة عملية التنقية الكهروكيميائية
٣٩٢	أنواع الخلايا في عملية تنقية الفلزات كهربياً
٣٩٣	مزيد من القراءة : التنقية والطلاء الكهربى
٣٩٧	عملية استخلاص الفلزات من مصهور أملاحها

٣٩٨ الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

٣٩٩	قانون فاراداي الأول
٤٠٠	قانون فاراداي الثاني
٤٠٢	تطبيقات محلولة على قوانين فاراداي

٤٥٦ الفصل الثامن والعشرون : كفاءة التيار والحيود عن قوانين فاراداي

٤٥٧	أسباب انخفاض كفاءة التيار أثناء العمليات الكهروكيميائية
٤٥٧	(١) إعادة اتحاد المواد الأولية الناتجة على سطح القطب
٤٥٩	(٢) عدم ثبات النواتج الأولية عند الأقطاب
٤٥٩	(٣) حدوث بعض التفاعلات الكيميائية مع القطب أو الإليكتروليت المستخدم
٤٥٩	(٤) حدوث تفاعلات قطبية غير مفيدة عند الأقطاب
٤٦٠	(٥) تولد حرارة

الفصل الأول : مقدمة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الأول

مقدمة

INTRODUCTION

الفصل الأول : مقدمة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الأول

مقدمة

Introduction

الكيمياء الكهربائية هي ذلك الفرع من الكيمياء الذي يهتم بالتغيرات الكيميائية التي تحدث تحت تأثير التيار الكهربائي أو بسبيل إنتاج التيار الكهربائي (شكل ١).

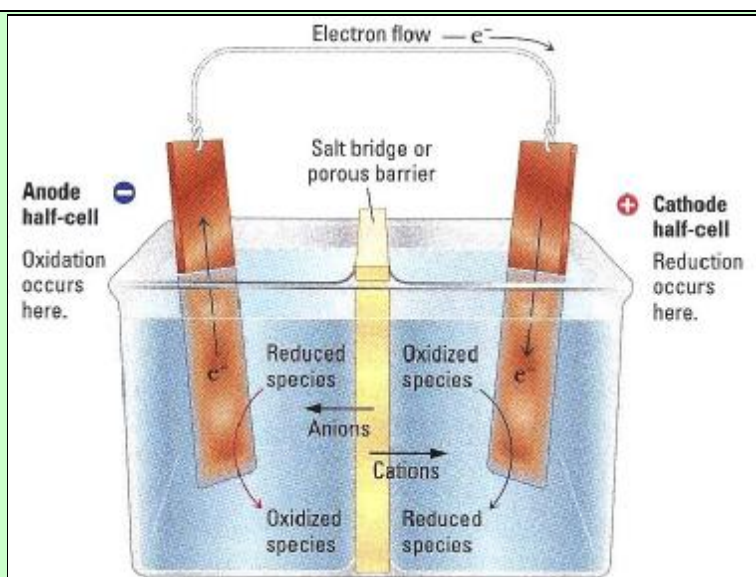


Fig. 1 : Summery of the terminology used in voltaic cells. Oxidation occurs at the anode, and reduction occurs at the cathode. Electrons move from the negative electrode (anode) to the positive electrode (cathode) through the external wire. The electrical circuit is completed in the solution by the movement of ions-anions move from the salt bridge compartment to the anode compartment, and cations move from the salt bridge compartment to the cathode compartment. The compartments can be separated either by a salt bridge or a porous barrier.

الفصل الأول : مقدمة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تعد الكيمياء الكهربائية أحد فروع الكيمياء الفيزيائية وتلعب دوراً هاماً في العلوم والتكنولوجيا الحديثة، ومنها على سبيل المثال :

(١) عمليات التحاليل الكهربائية العديدة والمنتشرة الاستخدام في كافة المختبرات.

(٢) أجهزة القياس المختلفة في مجال الطب، الهندسة، البيولوجيا وغيرها تقوم على أساسيات كهروكيميائية.

(٣) استخدام العمليات الكهروكيميائية العكسية والغير عكسية في العديد من التطبيقات الصناعية الهامة، مثل الترسيب الكهربائي، تنقية العديد من العناصر، تحضير العديد من المركبات العضوية والغير عضوية وكذا الغازات، الطلاء الكهربائي، وغيرها.

(٤) استخدام عمليات التحليل الكهربائي في تحليل المياه.

(٥) إنتاج وتحسين خلايا الوقود بأنواعها المختلفة والتي تستخدم في مجالات عديدة.

وعلاوة على ذلك فإن الطاقة الكهربائية تساهم بفاعلية في حل مشكلة الطاقة وبالتالي فإنها تعمل على حل العديد من المشاكل البيئية من أجل بيئة صحية ونظيفة.

مثال توضيحي

§ الخلية الجلفانية

عند غمر لوحين من فلزين مختلفين مثل النحاس (Cu) والزنك (Zn) في محاليل أملاحهما (شكل ٢-٤)، النحاس في محلول كبريتات النحاس (CuSO_4) والزنك في محلول كبريتات الزنك (ZnSO_4)، ويفصل بين المحلولين حاجز مسامي، ثم وصل اللوحين بسلك فلزي وضعت تحته إبرة مغناطيسية، فإننا نلاحظ أن هذه الإبرة تنحرف دلالة

الفصل الأول : مقدمة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

على مرور تيار كهربائي في هذا السلك، وتسمى مثل تلك الخلية التي تتحول فيها الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية بالخلية الجلفانية (Galvanic Cell).

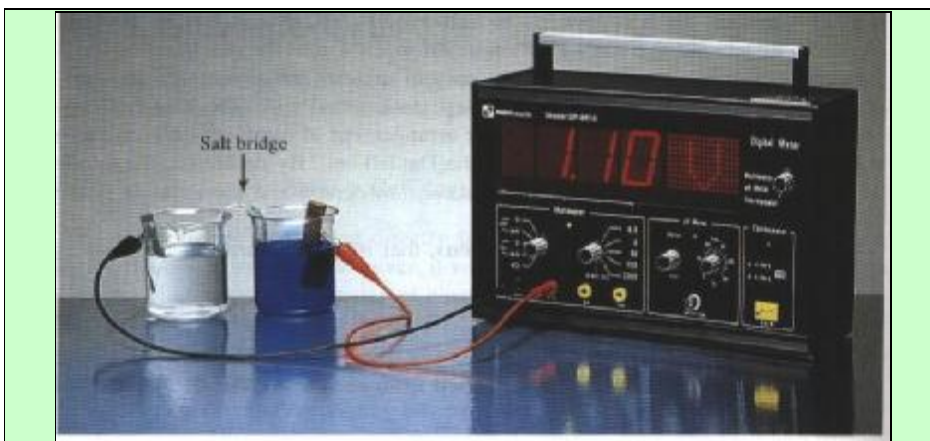


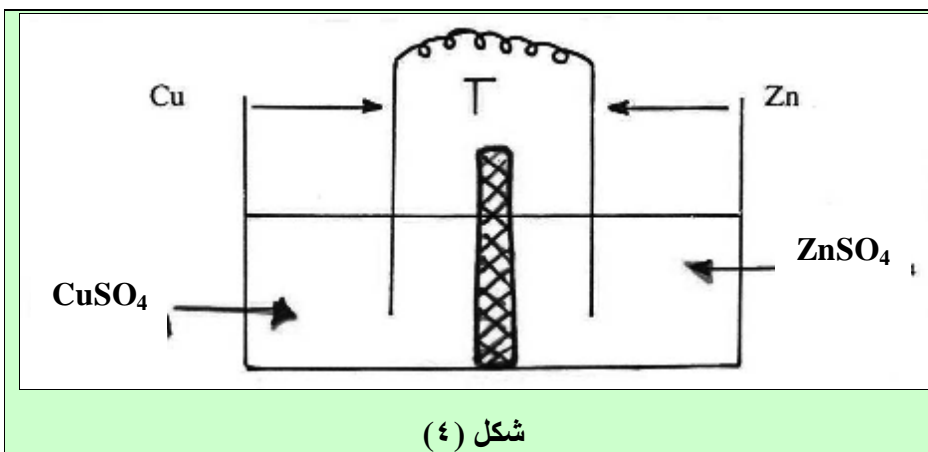
Fig. 2 : Practical setup of the galvanic cell described in above figure. Note the U tube (salt bridge) connecting the two beakers. When the concentrations of ZnSO_4 and CuSO_4 are 1 molar (1 M) at 25 C, the cell voltage is 1.10 V.



Fig. 3 : The cell potential is measured with an electronic voltmeter, a device that draws negligible current so that the composition of the cell does not change during the measurement. The display shows a positive value when the (+) terminal of the meter is connected to the cathode of the galvanic cell.

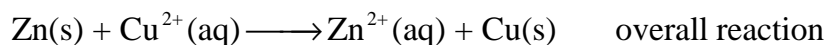
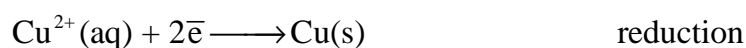
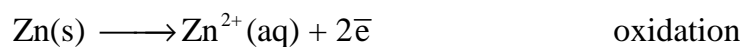
الفصل الأول : مقدمة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



ونظراً لأن الخارصين أسبق من النحاس في السلسلة الكهروكيميائية (جهده الإختزالي أكثر سالبية من النحاس وبالتالي فالخارصين أكثر نشاطاً)، وعلى ذلك فالخارصين أسهل من النحاس في عملية التحول من ذرات فلزية متعادلة إلى أيونات موجبة التكهرب (Zn^{2+}) (أكسدة - ذوبان) بينما يترسب النحاس (تختزل أيونات النحاس الى ذرات متعادلة كهربياً) على قطب النحاس (شكل ٥)، ويعني ذلك حدوث تفاعل كيميائي ينتج عنه انطلاق الطاقة الكيميائية التي تجد الفرصة لكي تتحول إلى طاقة كهربية تمر في السلك الرابط بين النحاس والخارصين. ويستدل على المرور بالانحراف الحادث في اتجاه الإبرة المغناطيسية.

وتكون التفاعلات في الخلية السابقة على النحو التالي :



الفصل الأول : مقدمة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

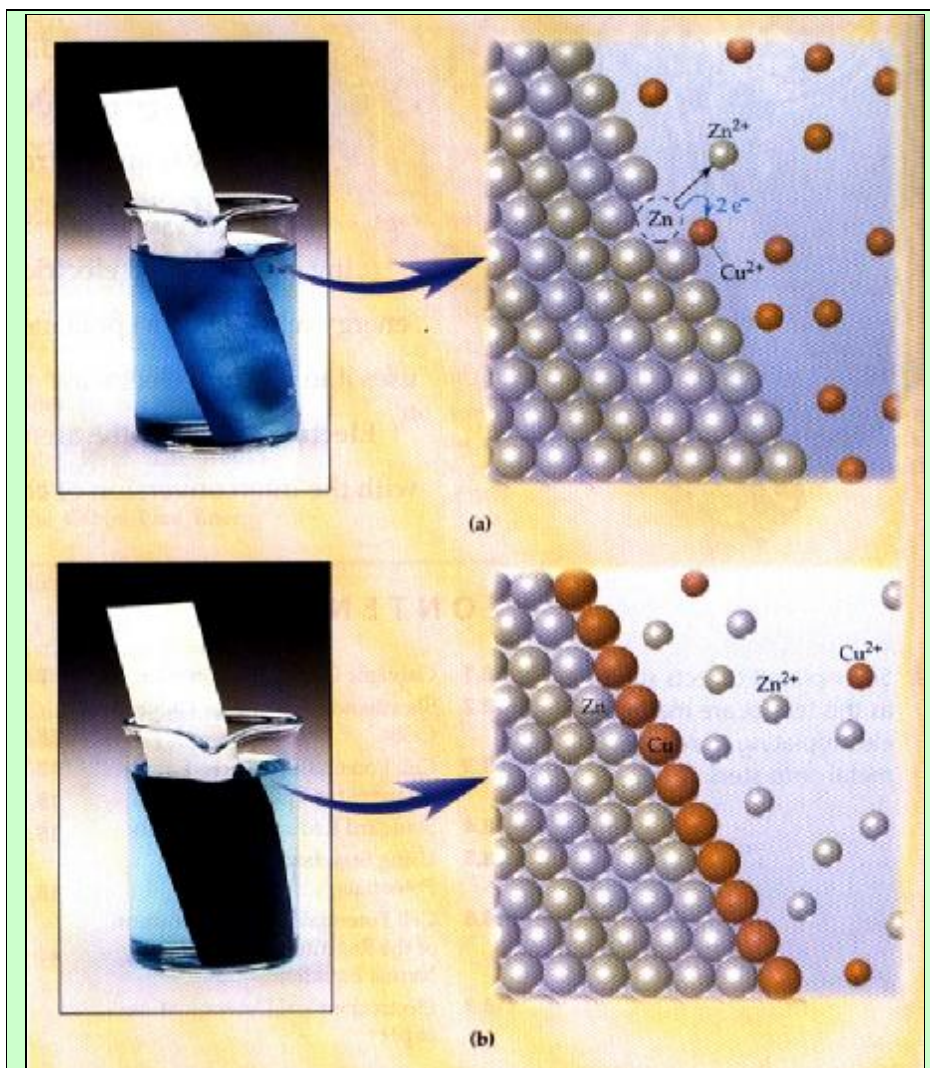


Fig. 5 :

a) A strip of zinc metal is immersed in an aqueous copper sulfate solution. The redox reaction takes place at the metal-solution interface and directly transfers two electrons from Zn atoms to Cu^{2+} ions.

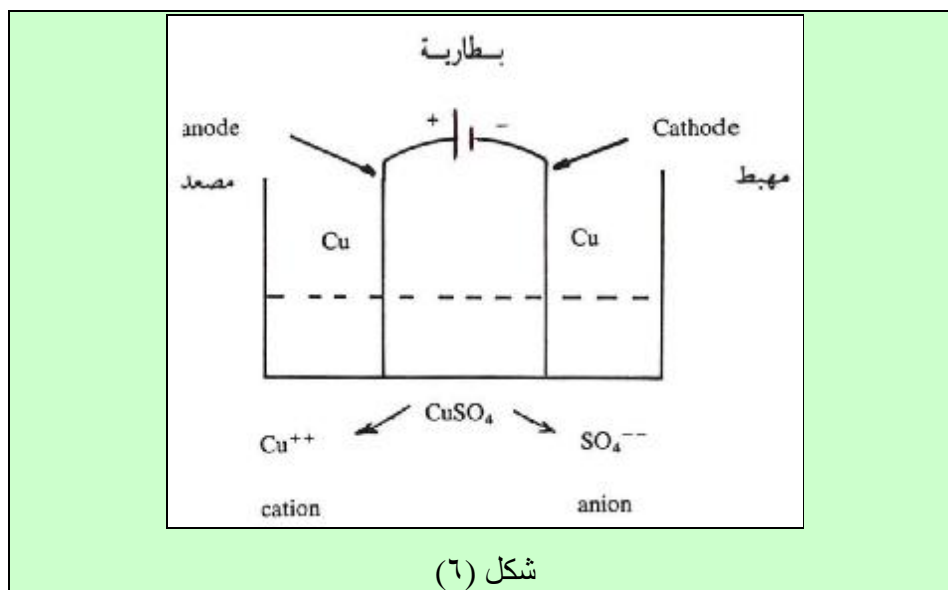
b) As time passes, a dark colored deposit of copper metal appears on the zinc, and the blue color due to $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ fades from the solution.

الفصل الأول : مقدمة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

§ خلية التحليل الكهربائي

عندما يمرر تيار كهربائي من مصدر خارجي في محلول من كبريتات النحاس (CuSO_4) مغمور فيه لوحان من النحاس (خلية تحليل كهربائي شكل ٦) فإننا نلاحظ أن النحاس المتصل بالقطب الموجب يذوب، بينما يترسب النحاس على القطب السالب. ويسمى القطب السالب بالمصطلح الإنجليزي بالكاثود (cathode) وبالمصطلح العربي بالمهبط، بينما يسمى القطب الموجب بالمصطلح الإنجليزي بالأنود (anode) وبالمصطلح العربي بالمصعد.

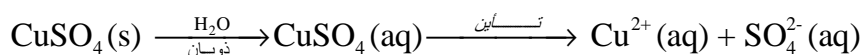


- سميت الأيونات الموجبة باسم الكاتيونات (cations) بسبب أنها في وجود مجال كهربائي تتجه نحو القطب السالب (المهبط) المعروف بالكاثود (cathode) فؤخذت منه الحروف الثلاثة الأولى (cat) وأضيف مقطع أيون (ion) فصار الأيون الموجب التكهرب يعرف بالكاتيون (cation).
- سميت الأيونات السالبة باسم الأنيونات (anions) بسبب أنها في وجود مجال كهربائي تتجه نحو القطب الموجب (المصعد) المعروف بالأنود (anode) فأخذ منه الحرفان الأولان (an) وأضيف مقطع أيون (ion) فصار الأيون السالب التكهرب يعرف بالأنيون (anion).

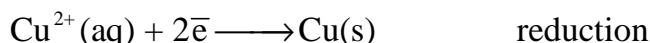
الفصل الأول : مقدمة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وسبب ذوبان المصعد (النحاس الصلب Cu) وترسب النحاس على المهبط (النحاس الأيوني Cu^{2+}) هو أن كبريتات النحاس (CuSO_4) عبارة عن ملح والأملاح تكون عادة إلكتروليات قوية (strong electrolyte) أي أنها تكون تامة التأيين في المحاليل المائية، فتتأين في هذه الحالة إلى أيونات النحاس موجبة التكهرب (Cu^{2+}) وأيونات الكبريتات سالبة التكهرب (SO_4^{2-}).



وتحت تأثير التيار الكهربائي المار فإنه يحدث تجاذب إلكتروستاتيكي بين أيونات النحاس الموجبة التكهرب (Cu^{2+}) والقطب السالب (المهبط) من ناحية، وهناك تتعادل وتفقد شحنتها الكهربائية وتتحوّل من أيون موجب التكهرب إلى ذرة نحاس متعادلة (Cu) تترسب على المهبط :



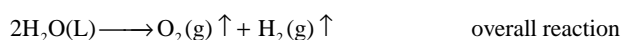
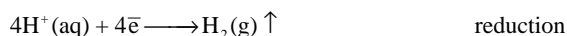
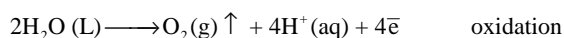
ومن ناحية أخرى يحدث تجاذب إلكتروستاتيكي بين أيون الكبريتات (SO_4^{2-}) والقطب الموجب (المصعد)، وهناك تتعادل وتتحوّل من أيون سالب التكهرب إلى مجموعة الكبريتات الذرية المتعادلة التكهرب والتي لا تقوى على أن تبقى على حالة انفراد فتهاجم مادة المصعد لتكون من جديد ملح (CuSO_4) وعلى ذلك يسفر انتقال التيار الكهربائي خلال المحلول عن انتقال مادة النحاس من القطب الموجب (المصعد الذي تحدث عنده الأكسدة أو الذوبان) إلى القطب السالب (المهبط الذي يحدث عنده الإختزال أو

الفصل الأول : مقدمة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الترسيب) ويتضح ذلك من تناقص وزن المصعد وتزايد وزن المهبط، بينما يظل تركيز المحلول ثابتاً على فرض أنه ليس هناك أي تفاعلات كهروكيميائية جانبية تحدث (مثل تحلل الماء* الى مكوناته من أكسجين وهيدروجين وذلك إذا كانت القوة الدافعة الكهربائية، وشدة التيار يسمحان بذلك) ومثل تلك الخلية تسمى بخليّة التحليل الكهربى (electrolytic cell).

* يتحلل الماء المقطر المحمض بحمض الكبريتيك كهربياً وفقاً للتفاعلات التالية :



ويمكن للماء أن يتأكسد أو يختزل في أي محلول إلكتروليتي ويدخل في منافسة مع الأيونات الموجبة أو السالبة في المحلول الإلكتروني كما يلي :



الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثاني التآكل CORROSION

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثاني

التآكل

Corrosion

التآكل لفظ يستخدم لوصف الكثير من التغيرات التي تتعرض لها المعادن المختلفة، وفي معظم الحالات تتحول المعادن إلى مركبات (compounds) وتعجز أن تبقى في صورة العنصر النقي. ووجد أن ملايين الدولارات تنفق سنوياً بسبب تآكل المعادن لإحلال معادن حديثة مكان المعادن التي تآكلت (corroded) أو للمحافظة على المعادن من أن تتآكل.

أمثلة توضيحية لتآكل المعادن :

- الحديد (Fe) المعرض للهواء رطب يتحول سطحه إلى أكسيد بني اللون.
- الحديد الموجود في ماء مالح مع وجود وفرة من الهواء يتحول إلى صدأ، وعامة نقول إن الحديد حدث له صدأ (rust)، ويتعلق هذا التغير بالتيارات الكهربائية السائدة خلال السائل.
- عندما يسخن الحديد في الهواء فإنه يصبح مغطى بحراشيف سوداء تتكون عادة من أكثر من أكسيد.
- إذا وضع الحديد في حمض كبريتيك مخفف فإنه يتلاشى داخل المحلول (يتأين - يتأكسد - يذوب) مع تصاعد غاز الهيدروجين، وعند تبخير هذا المحلول تترسب بلورات من كبريتات الحديدوز $(FeSO_4)$.

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

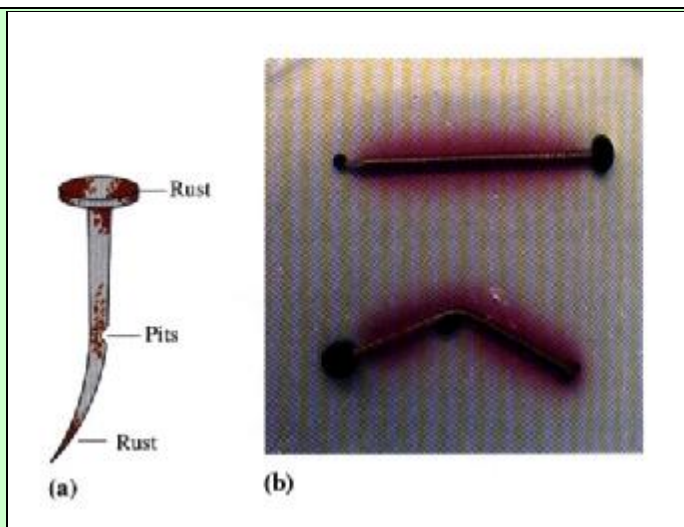


Fig. 7 :

a) A bent nail corrodes at points of strain and "active" metal atoms.
 b) Two nails were placed in an agar gel that contained phenolphthalein and potassium ferricyanide, $K_3[Fe(CN)_6]$. As the nails corroded they produced Fe^{2+} ions at each end and at the bend. Fe^{2+} ions react with $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ions to form $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, an intensely blue-colored compound. The rest of each nail is the cathode, at which water is reduced to H_2 and OH^- ions. The OH^- ions turn phenolphthalein pink.

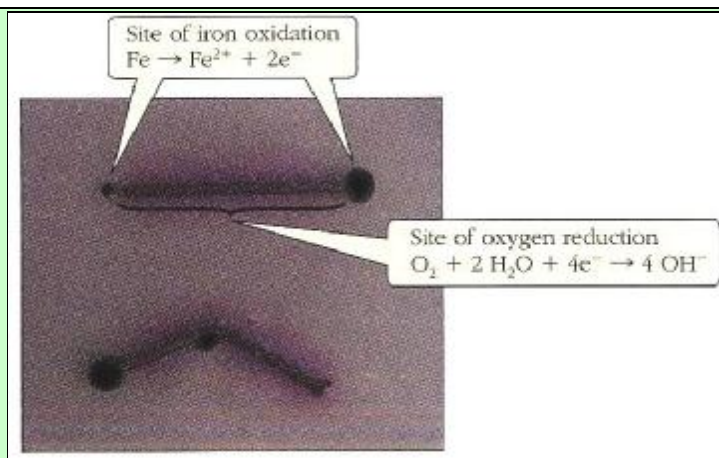


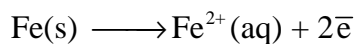
Fig. 8 : Corroding iron nails. Two nails were placed in an agar gel, which is also contained the indicator phenolphthalein and $[Fe(CN)_6]^{3-}$. The nails began to corrode and produced Fe^{2+} ions at the tip and where the nail is bent. (These points of stress corrode more quickly). These points are the anode, as indicated by the formation of the blue-colored compound called Prussian blue, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$. The remainder of the nail is the cathode, since oxygen is reduced in water to give OH^- . The presence of OH^- ions causes the phenolphthalein to turn pink.

الفصل الثاني : التآكل

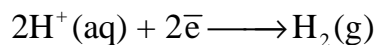
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وتكون التفاعلات على النحو التالي :

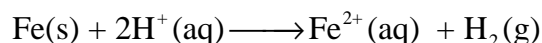
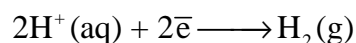
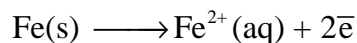
(أ) تأكسد الحديد (تأينه - ذوبانه) :



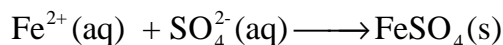
(ب) اختزال أيونات الهيدروجين :



ويكون التفاعل الكلي هو مجموع التفاعلين السابقين :



وعند التبخير تترسب بلورات كبريتات الحديدوز كما يلي :



- السفن التي تعبر المحيطات، والتي يصنع جسمها من معدن الحديد، يحدث له صدأ أو تآكل، وكذلك الجسور (bridges) المصنوعة من الصلب (steel) يحدث لها الشيء نفسه.

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالإضافة الى صدأ وتآكل الحديد والصلب توجد أمثلة عديدة توضح تفاعلات التآكل مثل :

- تحول معدن الفضة الى اللون الأسود في الهواء الجوي، وهذا اللون والتغير في المظهر يرجع إلى تحول الفضة إلى كبريتيد الفضة (Ag_2S) من تفاعل الفضة مع الكبريت :



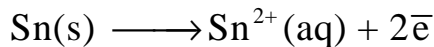
وهذا لا يعتبر فقدان خطير في المعدن ويمكن استعادة السطح الأولي للمعدن.

- تغير كل من النيكل (Ni)، وسبيكة النحاس مع الخارصين (Cu-Zn) والتي تعرف بالنحاس الأصفر (سبيكة براس (Brass)، وكذلك تحول معدن النحاس إلى اللون الأخضر (أكسيد النحاس II (CuO).

- معلبات الفواكه التي تم طلاؤها من الداخل بالقصدير (tin plate) نجد أن مهاجمة الوسط الحمضي (acidic solution) الموجود داخل محتوى المعلبات للقصدير تكون نتيجته تصاعد غاز الهيدروجين وبالتالي يتولد ضغط الغاز وينتج في النهاية تكسير المعلبات.

وتكون التفاعلات في علبة الأغذية الفاسدة المطلية من الداخل بالقصدير على النحو التالي :

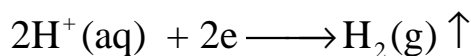
(أ) ذوبان القصدير نتيجة أكسده :



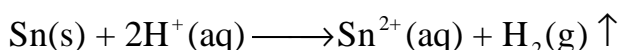
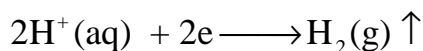
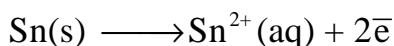
الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) تصاعد غاز الهيدروجين نتيجة اختزال أيونات الهيدروجين :



ويكون التفاعل الكلي هو مجموع التفاعلين :



إن التآكل عملية إتلاف للجسم الصلب بواسطة فعل كيميائي أو إلكتروليتي غير مقصود مبدئياً على سطحه.

وينطبق هذا التعريف على المواد الفلزية وغير الفلزية، كما أن مصطلح التآكل يستعمل بدون اختلاف ليدل على إتلاف وانحيار الفلزات.

أما المواد غير الفلزية فتتأثر فقط بفعل بعض العوامل الكيميائية المحددة وتحت ظروف معينة، وتكون عادة مقاومة لفعل أوساط التآكل الخفيفة مثل الماء والجو.

وتتفاوت جميع المواد الفلزية في درجة تأثرها بالتآكل، فبعضها يتأثر بشدة بفعل الماء والجو، والبعض الآخر يتأثر بدرجة أقل.

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وعلاوة على ذلك فإن التأثير على فلز ما يقع غالباً بفعل الكترولوكيميائي بسبب التركيب المميز للفلزات الذي يعلل ظواهر طبيعية مثل الحركة الحرة للإلكترونات في الشبكة البلورية لها.

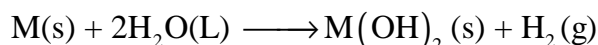
ولا تظهر المواد غير الفلزية مثل هذه الخواص، لكنها تتأثر فقط بالأوساط الأكالة القادرة على التفاعل كيميائياً معها تحت ظروف معينة.

وتوجد معظم الفلزات في الطبيعة بصورة تراكيب موحدة مثل الأكاسيد، الهيدروكسيدات، الكربونات، الكبريتيدات، السيليكات. ويتطلب استخلاص الفلزات من خاماتها كمية كبيرة من الطاقة.

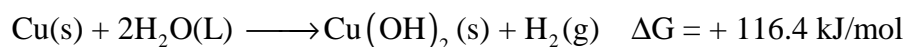
من هنا نستطيع الإستنتاج أن الفلزات المنفصلة (الموجودة على شكل عناصر) توجد في حالة طاقة أعلى من حالة الطاقة التي تتواجد عليها خاماتها المناظرة، وتظهر ميلاً طبيعياً للعودة الى حالة الطاقة الأدنى أو الحالة الموحدة (combined state). وهكذا يمكن اعتبار تآكل الفلزات عملية عكسية لعملية اختزال الفلزات من خاماتها.

ويمكن توضيح التآكل الكيميائي لفلز (M) يوجد في أوساط مائية بالتفاعل التالي :

- في غياب الأكسجين (محلول غير مهوى) :



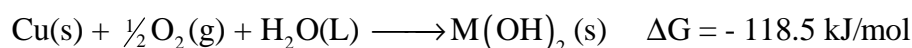
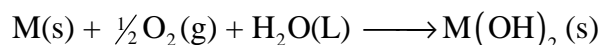
ومثاله :



الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- في وجود الأكسجين (محلول مهيئ) :



والرموز (s, L, g) ترمز للحالة الفيزيائية للمادة (solid, liquid, gas)

والشرط اللازم لحدوث التفاعل هو أن يكون التغير في الطاقة الحرة سالباً ($\Delta G = -$). فإذا كان مقدار التغير في الطاقة الحرة موجباً ($\Delta G = +$) عندئذ لا يقع التفاعل ولا يحدث التآكل.

ومن الديناميكا الحرارية يمكن كتابة المعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} \right)$$

حيث :

ΔG : التغير في الطاقة الحرة للتفاعل عند درجة الحرارة والضغط المختارين.

ΔG° : التغير في الطاقة الحرة القياسية (standard) عندما تكون النواتج والمواد المتفاعلة في الحالة القياسية.

$a_{\text{reactants}}$, a_{products} : تدلان على فاعلتي النواتج والمواد المتفاعلة على

التوالي، وتعرف النسبة : $\left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} \right)$ بثابت الإتزان.

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن كتابة المعادلة $\left(\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} \right) \right)$ عند الإتزان على

النحو التالي :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

- وعند الإتزان فإن قيمة الطاقة الحرة (ΔG) :

$$\Delta G = 0$$

وبالتالي فإن العلاقة $(\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K)$ تؤول الى :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$0 = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Rightarrow \Delta G^\circ = -RT \ln K$$

- وعندما تكون الفاعليتان للنواتج والمتفاعلات تساوي الوحدة :

$$\left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} = 1 \right)$$

فإن :

$$K = 1$$

وبالتالي فإن :

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln (1)$$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ$$

حيث أن :

$$\ln 1 = 0$$

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن كتابة العلاقة بين التغير في الطاقة الحرة للتفاعل الكيميائي والطاقة الكهربائية حسب المعادلة التالية :

$$\Delta G = - z E F$$

حيث :

E : القوة الدافعة الكهربائية للخلية الإلكتروليتية .

z : عدد الإلكترونات المشاركة في التفاعل

F : ثابت فاراداي، ويساوي (C 96487) وتقرب هذه القيمة إلى (C 96500).

ويمكن كتابة التغير في الطاقة الحرة القياسية (ΔG°) على النحو التالي :

$$\Delta G^\circ = - n E^\circ F$$

حيث :

E° : تمثل القوة الدافعة الكهربائية المناظرة للطاقة الحرة القياسية (ΔG°) التي عندها تكون فاعلية التفاعل لجميع النواتج والمواد المتفاعلة تساوي الوحدة، عند درجة حرارة (25 °C) وضغط (1 atm) والذي يساوي بالمقياس الدولي (101.325 kPa).

وعند تعويض المعادلتين ($\Delta G = - z E F$) ، ($\Delta G^\circ = - z E^\circ F$) في المعادلة

$$\left(\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} \right) \right) \text{ أو المعادلة } (\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K) \text{ تنتج}$$

المعادلة التالية :

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} \right)$$

$$- z E F = - z E^{\circ} F + RT \ln \left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} \right)$$

$$\Rightarrow E = E^{\circ} - \frac{RT}{z F} \ln \left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} \right)$$

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مضار التآكل

من أجل الإحاطة بطريقة علمية بما يسببه التآكل من مضار وتعقيدات نأخذ على سبيل المثال قطعة فلزية تتآكل :

فنجد أنها تتآكل من على سطحها حيث أنه المجال الوحيد للتلامس مع الجو المحيط، وبالتالي فإن سمكها سوف يتناقص مما يؤدي إلى تناقص في خواصها الميكانيكية والذي يجب أن يؤخذ في الاعتبار أثناء عمليات التصميم وذلك عن طريق زيادة السمك لزيادة الزمن الفعلي الذي يمكن لهذه القطعة أن تخدم فيه بأمان قبل أن يكون من الضروري استبدالها بغيرها.

وهذا بطبيعة الحال :

- § يتطلب استخدام مواد إنشائية إضافية تجعل المنشأ أكثر كلفة
- § كما أنها تزيد من وزن المنشأ الفلزي وهذا بدوره يتطلب أساسات خاصة تؤدي إلى زيادة التكلفة الإجمالية للمنشأ.

وليس هذه هي السيئة الوحيدة للتآكل ولكن هناك العديد من المساوئ الأخرى ومنها :

- § نواتج عملية التآكل قد تتداخل مع السوائل الملامسة للفلز كما هو الحال في حالة تآكل المفاعلات الكيميائية مما يؤدي إلى اختلاط المنتج المطلوب مع نواتج عملية التآكل وهذا يؤدي بدوره إلى فقد هذه المنتجات لقيمتها نتيجة لتأثيرها على درجة نقاوتها، ويصبح هذا الأمر بالغ الأهمية في حالة تآكل السطح الفلزي من جميع أجزائه بمعدل غير ثابت فإن النتيجة الحتمية لذلك أنه تزداد درجة خشونة السطح لتلك الأنابيب إذ تتطلب زيادة خشونة السطح إلى صرف مزيد من الطاقة

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

لرفع السائل داخل هذه الأنابيب بنفس المعدل مما يقلل من كفاءة استخدام الطاقة وزيادة التكاليف المتحركة. كما أن نواتج عملية التآكل قد تتراكم في الصمامات مما يؤدي الى انسدادها.

§ تزداد مساوى التآكل عندما يصبح هذا الجزء أو ذاك من المنشأ الفلزي غير قادر على تأدية وظيفته مما يستوجب وقف المنشأ كلية عن العمل لاستبدال الجزء التالف بآخر جديد، وهذا يعني فقد العديد من ساعات الإنتاج وزيادة كلفة الإنتاج، كما يؤدي التآكل للخزانات إلى انسياب المنتجات وفقدائها ونشوء مشكلة تلوث.

§ أسوأ ما يمكن أن يتوقع من التآكل هو انهيار المنشأ ككل ودون سابق إنذار مما يترتب عليه أخطار جسيمة في المعدات والأرواح واندلاع للحرائق مما يؤثر على الحياة الاجتماعية والثروة الوطنية والأمن العام، كما أن منظر ومظهر الوحدات المتآكلة لا يسر العين.

مما سبق فإن التآكل شبح رهيب يهدد الإنجازات التي حققتها الحضارة الإنسانية الحديثة لذلك نجد أن البحوث المتقدمة قد نشطت للحد من التآكل طالما أنه من المستحيل وفقاً للقانون الثاني للديناميكا الحرارية إيقافه، وذلك للحفاظ على ما يملكه العالم من منشآت هندسية ووسائل للإنتاج. هذا بالإضافة الى أن إطالة عمر هذه المنشآت سوف يؤدي الى عدم ارتفاع تكلفة الإنتاج نتيجة لتحميلها أقساط استهلاك المنشآت الهندسية والتي تتآكل بسرعة في غياب تلك الحماية.

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مقاومة التآكل

لتلافي أضرار التآكل جد الباحثون (وما زالوا) في البحث عن السبل والوسائل التي يمكن بها إطالة عمر المنشآت الفلزية أو بعبارة أخرى الحد من خطر التآكل عليها.

وتتخذ هذه المحاولات اتجاهات عدة أهمها :

(١) استخدام فلزات أو سبائك فلزية ليس لها ميل كبير للتآكل غير أن هذا الاتجاه مرتبط بحدود معينة منها :

أ) قد يكون الفلز أو السبيكة الفلزية مناسبة من حيث الخواص التآكلية لكنها غير مناسبة من حيث الخواص الهندسية أي لا تملك القوة أو المتانة المطلوبة في حسابات التصميم.

ب) هذه الفلزات أو السبائك قد تكون غالية الثمن مما يجعل استخدامها غير اقتصادي.

(٢) استخدام فلزات وسبائك فلزية رخيصة الثمن ذات قوى ميكانيكية ملائمة مع اتباع الوسائل لمنع تآكلها، ومن هذه الوسائل تغطية السطح الفلزي من حين إلى آخر بطبقة فلزية أو عضوية أو غير عضوية لمنع ووقاية الفلزات من التآكل، ومن هنا فلا بد من رصد مبالغ ثابتة وباستمرار لمنع ووقاية الفلزات من التآكل.

وسنتطرق لطرق الحماية من التآكل في الفصلين (٢٠، ٢١).

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

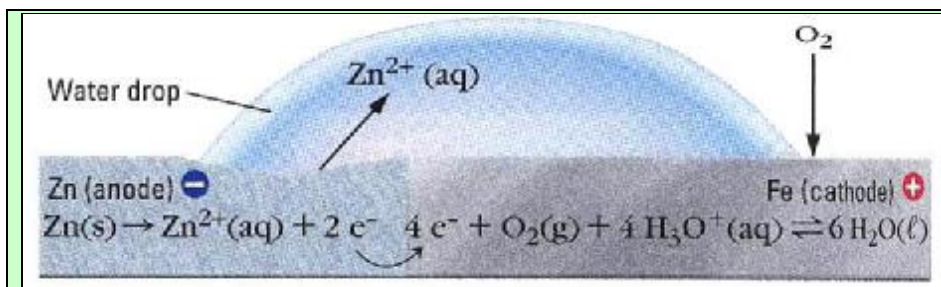


Fig. 9 : Cathodic protection of an iron-containing object. The iron is coated with a film of zinc, a metal more easily oxidized than iron. The zinc acts as the anode and forces iron to become the cathode, thereby preventing the corrosion of the iron.

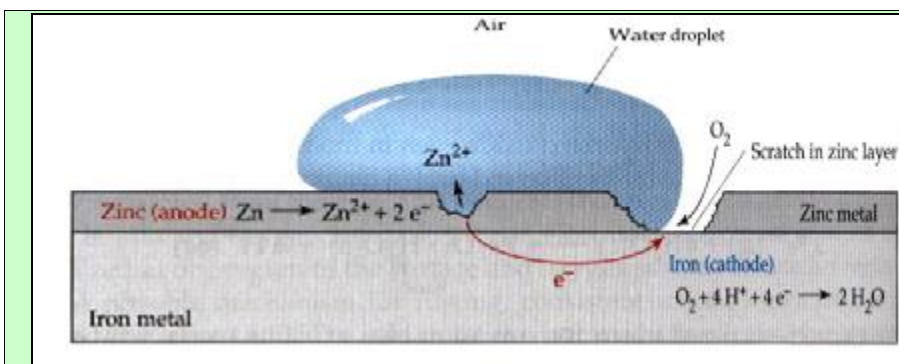


Fig. 10 : A layer of zinc protects iron from oxidation, even when the zinc layer becomes scratched. The zinc (anode), iron (cathode), and water droplet (electrolyte) constitute a tiny galvanic cell. Oxygen is reduced at the cathode, and zinc is oxidized at the anode, thus protecting the iron from oxidation.

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

Prevention of Corrosion **منع التآكل**

Corrosion Protection **الحماية من التآكل**

من الطرق العامة (general approaches) التي يمكن من خلالها منع التآكل :

(١) استخدام مثبطات التآكل (corrosion inhibitors)

تعريف المثبطات : هي مواد تعترض تدفق الشحنات (الكثرون أو أيون) المسببة للتآكل، وعملها يكون من خلال الإمتزاز (adsorption) على السطح المتآكل.

(س) ما أنواع المثبطات؟

(أ) مثبطات مصعدية (anodic inhibitors) : وهي التي تقلل من تأكسد المعدن (تنشيط العملية المصعدية anodic process).

أمثلتها : الكرومات، الفوسفات، الكربونات، بعض المركبات العضوية المحتوية على النيتروجين والكبريت.

(ب) مثبطات مهبطية (cathodic inhibitors) : وهي تعترض تفاعلات الإختزال الحادثة عند المهبط (تنشيط العملية المهبطية cathodic process).

(ج) مثبطات ذات الطبيعة المزدوجة : تنشيط العمليتين معاً (المهبطية والمصعدية). والطريقة الشائعة هي التنشيط المصعدي (anodic inhibition) والذي يقلل (يحد) (limit) بشكل مباشر أو يمنع (prevent) نصف تفاعل الأكسدة.

(٢) طلاء سطح المعدن (by painting the metal surface) الطلاء بالبويات أو بالمعادن :

طلاء المعدن بمادة مناسبة تكون مهمتها منع وصول الأكسجين والماء الى المعدن.

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

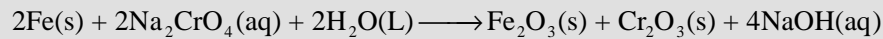
٣) تغطية سطح المعدن بشحم أو زيت

(coating it with grease or oil)

٤) السماح (allowing) بتكون فلم film (غشاء) رقيق من أكسيد المعدن (metal oxide).

٥) الحماية المصعدية Anodic protection

طورت حديثاً طرق حماية مصعدية (developed methods of anodic protection) ستشرح بالتفاعل التالي، والتي تحدث عندما يعالج السطح (surface is treated) بمحلول من كرومات الصوديوم (sodium chromate Na_2CrO_4).



فسطح الحديد يؤكسد (surface iron is oxidized) بملح الكرومات ليعطي أكسيد الحديد Fe_2O_3 (III) وأكسيد الكروم Cr_2O_3 (III). وهذه الأكاسيد تشكل تغطية تكون منيعة (impervious) ضد وصول الأكسجين والماء، وبالتالي يثبط أي مزيد من الأكسدة الجوية (further atmospheric oxidation is inhibited).

٦) الحماية المهبطية Cathodic protection :

تتم الحماية المهبطية بواسطة اجبار (by forcing) المعدن ليصبح مهبطاً بدلاً من كونه مصعد. وعادة، يتوصل (achieved) الى هذا الهدف (this goal) بواسطة وصل (attaching) معدن آخر أكثر سهولة في الأكسدة بالمعدن المراد حمايته (metal being protected).

إن تآكل الحديد يمكن أن يمنع، أو على الأقل أن يقلل (minimized) بحجب سطح المعدن عن الأكسجين والرطوبة (moisture). وطبقة من الطلاء على سطح الحديد تكون فعالة لبعض الوقت (for a while)، لكن الصدأ يتشكل حالما يخدش الطلاء أو

الفصل الثاني : التآكل

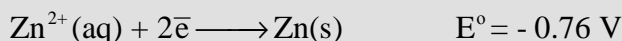
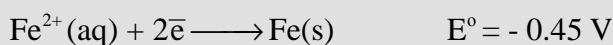
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يقطع (يكسر) (scratched or chipped). إن المعادن مثل الكروم Cr، القصدير Sn أو الزنك Zn تمنح تغطية سطحية متينة (durable surface coating) للحديد.

وأفضل مثال يتضمن الحديد المجلفن – الحديد (galvanized iron – iron) الذي يغطي بطبقة رقيقة من الخارصين.

وجهد الإختزال القياسي E° للخارصين أكثر سلبية من E° للحديد. ولذلك فإن الخارصين أكثر سهولة في الأكسدة. لذلك فإن طلاء الخارصين يتأكسد قبل الحديد، وغشاء الخارصين (zinc coating) يشكل المصعد الضحية (sacrificial anode). وبالرغم من أن الخارصين يتآكل أسرع من الحديد وبالتالي فإن طلاء الخارصين (على الحديد) سيزول بسرعة مما يعرض الحديد للمحيط، إلا أنه عندما يتآكل الخارصين يتشكل $Zn(OH)_2$ وهو غشاء غير قابل للذوبان (insoluble film) على السطح ($K_{sp}Zn(OH)_2 = 4.5 \times 10^{-17}$).

إن الصلب (steel) المستخدم في صنع السيارات (automobiles) على سبيل المثال، يغطي بغمسه في حمام خارصين مصهور (molten zinc)، في عملية تسمى جلفنة (galvanizing). وكما توضح الجهود فإن الخارصين يتأكسد بسهولة أكثر من الحديد



وبناءً عليه عندما يتأكسد المعدن فإن الخارصين يتأكسد بدلاً من الحديد كما في الشكل (١١ و ١٢). وأي أكسدة للحديد سوف تعكس مباشرة بسبب أن الخارصين يمكنه اختزال Fe^{2+} إلى Fe. ومادام الخارصين والحديد في اتصال مع بعضهما، فإن الخارصين يحمي الحديد من الأكسدة حتى لو خدشت طبقة الخارصين.

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

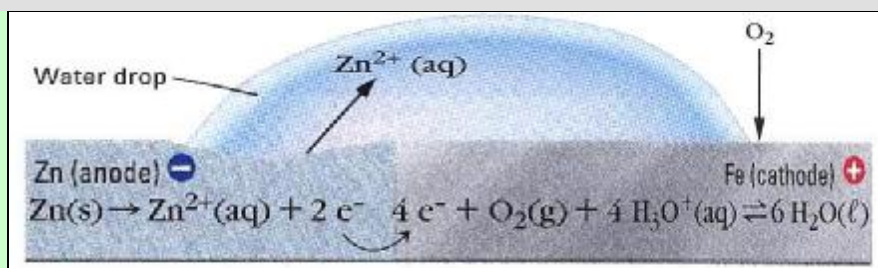


Fig. 11 : Cathodic protection of an iron-containing object. The iron is coated with a film of zinc, a metal more easily oxidized than iron. The zinc acts as the anode and forces iron to be come the cathode, thereby preventing the corrosion of the iron.

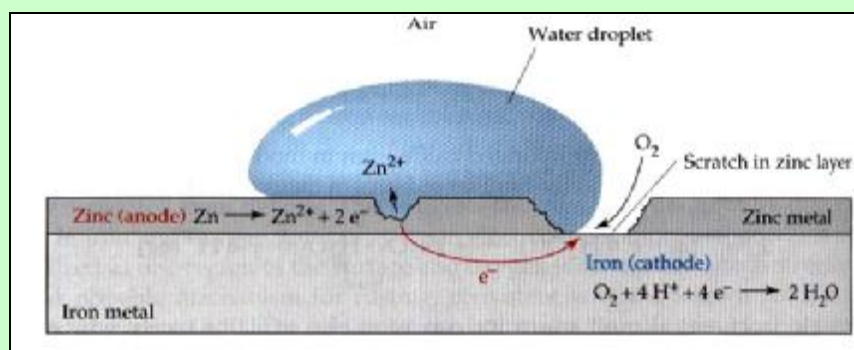


Fig. 12 : A layer of zinc protects iron from oxidation, even when the zinc layer becomes scratched. The zinc (anode), iron (cathode), and water droplet (electrolyte) constitute a tiny galvanic cell. Oxygen is reduced at the cathode, and zinc is oxidized at the anode, thus protecting the iron from oxidation.

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

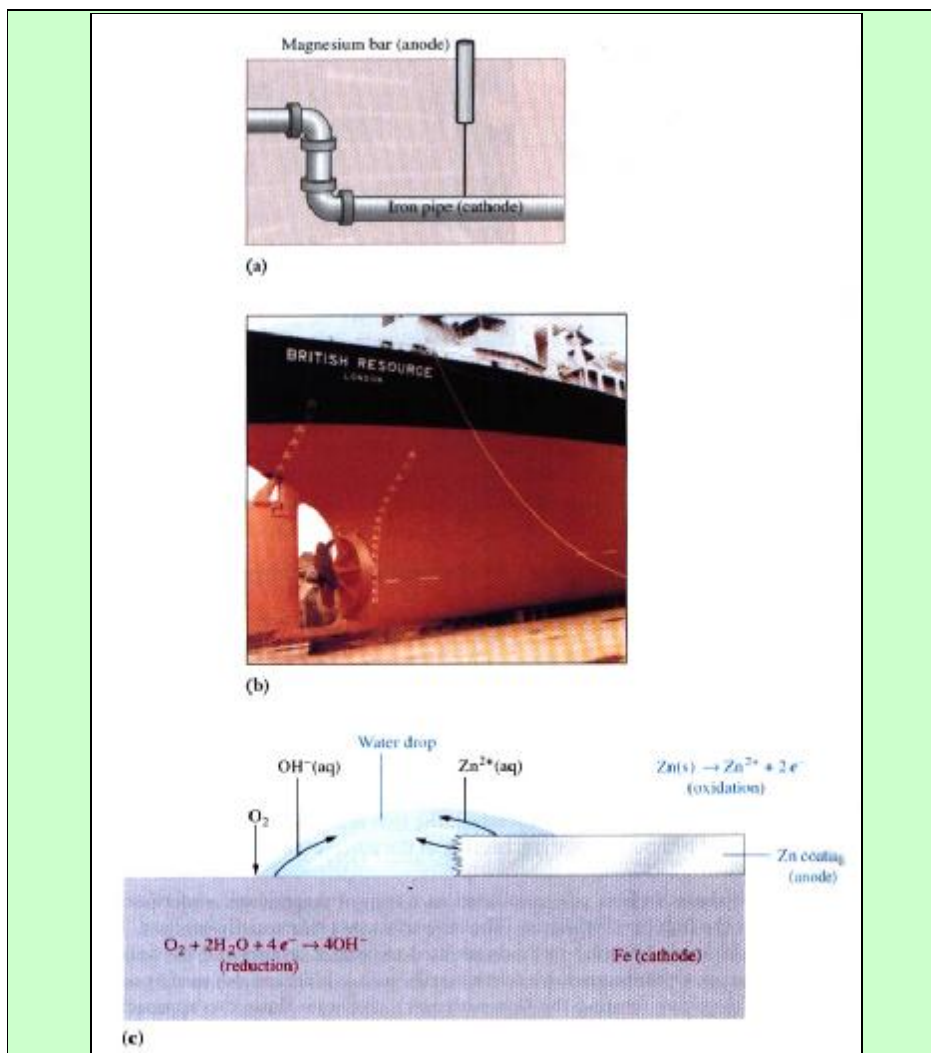


Fig. 13 :

a) Cathodic protection of buried iron pipe. A magnesium or zinc bar is oxidized instead of the iron. The "sacrificial" anode eventually must be replaced.

b) Cathodic protection of a ship's hull. The small yellow horizontal strips are blocks of titanium (coated with platinum) that are attached to the ship's hull. The hull is steel (mostly iron). When the ship is in salt water, the titanium blocks become the anode, and the hull the cathode in a voltaic cell. Because oxidation always occurs at the anode, the ship's hull (the cathode) is protected from oxidation (corrosion).

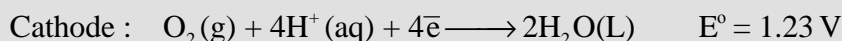
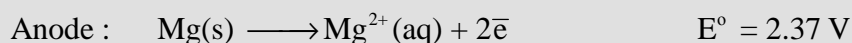
c) Galvanizing is another method of corrosion protection. Even if the zinc coating is broken, it is still oxidized in preference to the less reactive iron as long as the two metals remain in contact.

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الحماية المهبطية (Cathodic Protection) بواسطة وصل معدن بمعدن آخر

تقنية حماية معدن من التآكل بواسطة وصله بمعدن آخر أكثر سهولة في الأكسدة تسمى الحماية المهبطية (cathodic protection). وليس من الضروري أن تغطي السطح الكلي (entire surface) للمعدن بالمعدن الآخر، كما في جلفنة الحديد. وكل ذلك يتطلب توصيل كهربائي (electrical contact) بالمعدن الآخر. والمعدن الحديدي أسفل الأرض (underground steel pipeline) على سبيل المثال، يمكن أن يحمى بتوصيله من خلال معدن عازل (insulated wire) لقضيب (stake) من المغنسيوم والذي يعمل كمصعد ضحية (sacrificial anode) ويتآكل بدلاً من الحديد. وهذا الترتيب عبارة عن خلية جلفانية (galvanic cell) والتي فيها المغنسيوم المتأكسد يعمل كمصعد، وخط الأنابيب يتصرف كمهبط، والتربة الرطبة (moist soil) عبارة عن الإلكتروليت. وأنصاف التفاعلات تكون كالتالي :



بالنسبة للتراكيب العملاقة من الحديد كتل خطوط الأنابيب الأرضية، خزانات التخزين (storage tanks)، الجسور (bridges) والسفن ships فإن الحماية الكاثودية أفضل حماية ضد الصدأ.

(س) كيف تتم الحماية المهبطية؟ مثل لذلك.

تعمل الحماية المهبطية على تغيير جهد المعدن المتآكل بحيث يقل معدل تأكله، وتتم عن طريق توصيل المعدن المتآكل بمعدن آخر أكثر نشاطاً (أي أعلى منه في السلسلة الكهروكيميائية حيث يتآكل بدلاً من المعدن المراد حمايته) (شكل ١٤ وشكل ١٥).

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

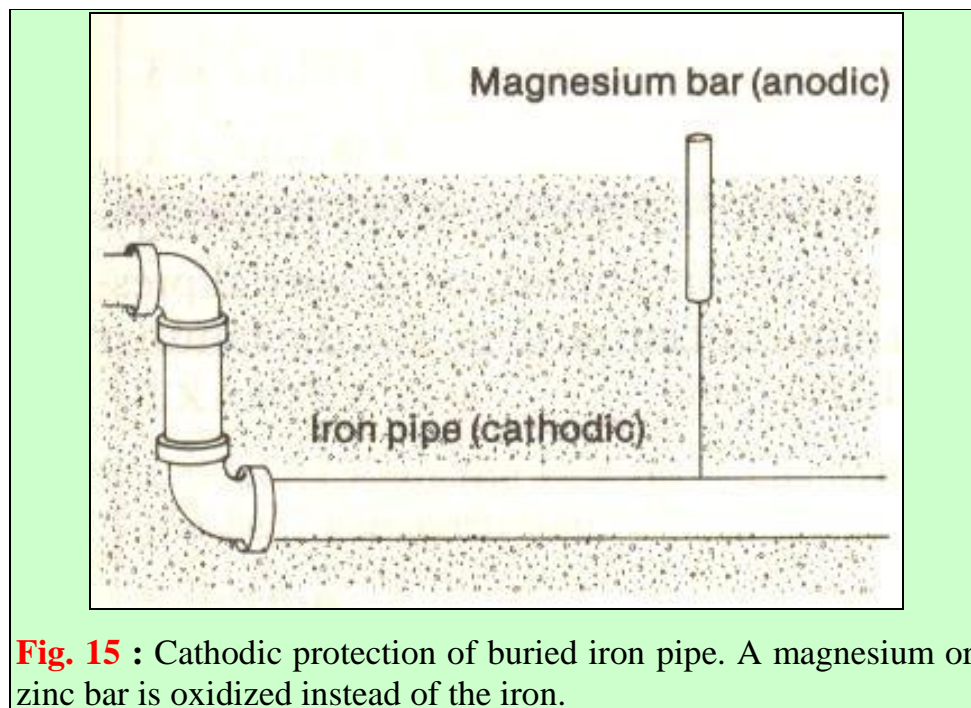
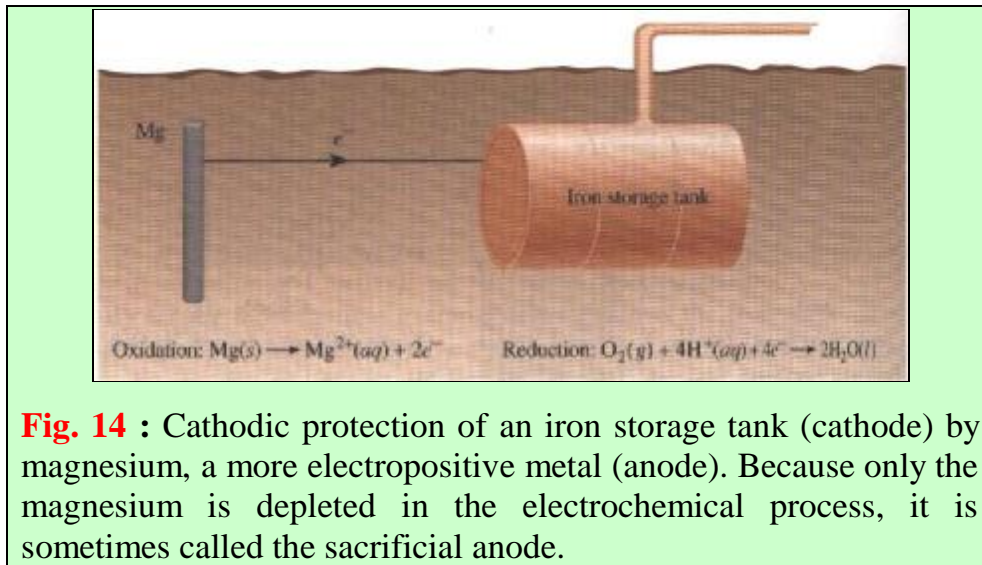
مثاله :

- يمكن حماية أنبوب من الحديد بتوصيله بقضيب من المغنسيوم (Mg) (أو الخارصين (Zn)) ويسمى المغنسيوم هنا بالمصعد الضحية (Sacrificial anode) وذلك لأنه عندما يتآكل فإنه يمد الحديد بالإلكترونات التي تتفاعل مع أيونات الحديد مختزلة إياها إلى الحديد.

كما يمكن عمل الحماية المهبطية بتوصيل الحديد بمصدر لتيار خارجي باستخدام قطب خامل ليقوم بعملية التوصيل.

الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



الفصل الثاني : التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

إن انهيار المنشآت الفلزية نتيجة تفاعلها مع الجو المحيط يعرف بالتآكل. وكلمة تآكل وإن كان يقصد بها عادة انهيار المنشآت الفلزية إلا أنها تستخدم ولو الى حد بسيط للتعبير عن انهيار المنشآت الخرسانية والخشبية (أي الغير فلزية). وتستخدم الفلزات لتصنيع العديد من الأشياء المتباينة تبايناً شديداً من حيث أحجامها، فقد تكون صغيرة جداً مثل شفرة الحلاقة وقد تكون كبيرة جداً كالهياكل والمنشآت المفصلية مثلاً.

وفي جميع الحالات فإن الخواص التآكلية للفلزات لها أهمية قصوى جنباً الى جنب مع صفاتها الميكانيكية في تحديد مجالات استخداماتها الهندسية.

وأياً كان مجال خدمة المنشأ الفلزي سواء في الجو أو في باطن الأرض أو حتى تحت مياه البحر، فإن هذا المنشأ الفلزي يستطيع القيام بعمله بأمان طالما أن عملية انهياره كنتيجة لتفاعله الكيميائي مع الجو المحيط لم تسر الى حد بعيد.

وللتآكل شواهد لا تغيب على بصر أحد منا، فلا يطالعنا يوم دون أن نراه يستشري في المنشآت الفلزية بجد ونشاط.

ويجب أن يكون معلوماً أن عملية التآكل هي عملية تلقائية طبيعية يتم فيها إعادة الفلز من صورته الإنتقالية (الحرّة) إلى صورته الثابتة (الإتحادية) والتي كان متواجداً عليها أصلاً في الطبيعة قبل استخلاصه، ذلك أن معظم الفلزات تستخلص من خاماتها عن طريق إمدادها بمقدار معين من الطاقة. ويتبع ذلك أنها تكون وهي في الحالة المنفردة في مستوى طاقة أعلى مما تكون عليه في صورتها الإتحادية.

ووفقاً للقانون الثاني للديناميكا الحرارية فإن المآل الأخير هو العودة للفلز المستخلص إلى الصورة التي تملك أدنى مستوى طاقة ممكن، أي العودة من جديد إلى الصورة الإتحادية وهذه العملية هي ما يسمى بالتآكل.

ومما تقدم يتضح أن الطبيعة بقدر الله تقوم عن طريق عملية التآكل باسترداد ما تم اغتصابه منها من فلزات.

قضى الله بالفناء على كل شيء في هذه الحياة الدنيا
(كل من عليها فان ويبقى وجه ربك ذو الجلال والإكرام)

الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثالث

ميكانيكية التآكل

CORROSION MECHANISM

الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثالث

ميكانيكية التآكل

Corrosion Mechanism

التآكل ، كما مر معنا، تفاعل كهروكيميائي بين الفلز أو السبيكة والوسط المحيط به (environment) وله تأثير تآكلي مدمر على الفلز أو السبيكة. إن التدهور بواسطة الأسباب الفيزيائية مثل النخر (erosion)، الخدش (galling or wear) والذي يعتري الأجسام الصلبة تمثل إحدى صور التآكل. وفي حالات متعددة فإن التفاعل الكيميائي يكون مصاحباً بالتدهور الفيزيائي (physical deterioration)

وبالرغم من أن بعض الفلزات على سبيل المثال البلاتين (platinum) والزرنيق (mercury) توجد في الطبيعة في جدار القشرة الأرضية (earth's crust) في حالة نقية بعض الشيء، فإن غيرها مثل : الحديد Fe، الزنك Zn، والألومنيوم Al توجد في الطبيعة في صورة متحدة مع الأكسجين أو عناصر أخرى. مثل هذه المركبات تكون ثابتة ثيرموديناميكياً (stable thermodynamically) بالنسبة للفلزات النقية. وعليه فإن الفلز النقي المستخلص عند تعرضه لعوامل الجو المؤكسدة تكون له غالباً القابلية في التحول إلى الحالة المتحدة (combined state). يطلق على العملية الأخيرة التآكل الفلزي (metallic corrosion). وفي حالة بعض الفلزات المهمة مثل الحديد فإن التآكل يمثل مشكلة رئيسية ويستهلك أموالاً كثيرة سنوياً للإتفاق على الأبحاث العلمية من أجل التقليل أو منع التأثير التآكلي. إن نواتج التآكل الفلزي تكون أيونية في طبيعتها ، وميكانيكية التآكل تشمل انتقال الإلكترونات (electron transfer) وبالتالي فإنها تناقش على ضوء

الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

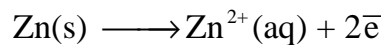
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مفهوم التفاعل الكهروكيميائي. إن استيعاب ميكانيكيات التآكل مهمة وضرورية لأن التآكل هو الخطوة المؤثرة في التفاعل الكهروكيميائي.

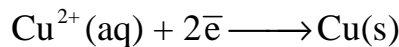
ميكانيكية التآكل

Corrosion Mechanism

أحد أمثلة التآكل التي نوقشت كثيراً هو التآكل لقطب الزنك (الخارصين) في خلية دانيال (Daniell cell) (شكل ١٦) عند تفريغ الخلية (cell discharge) حيث أن الزنك يذوب متأكلاً ويؤدي إلى تكوين كبريتات الزنك (ZnSO_4) في وسط الخلية. وتكون سرعة هذا التفاعل محدودة ومرتبطة بسرعة الإلكترونات الناتجة من تفاعل الأكسدة التالي :



وهذه الإلكترونات بدورها تستهلك في تفاعل الإختزال والذي يؤدي إلى ترسيب النحاس وفقاً للمعادلة التالية :



وفي حالة غياب عملية الإختزال فإن تآكل الزنك لا يحدث.

يمكن أن يحدث التآكل الفلزي عندما يوضع فلز في وسط تآكل (corrosive environment).

الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

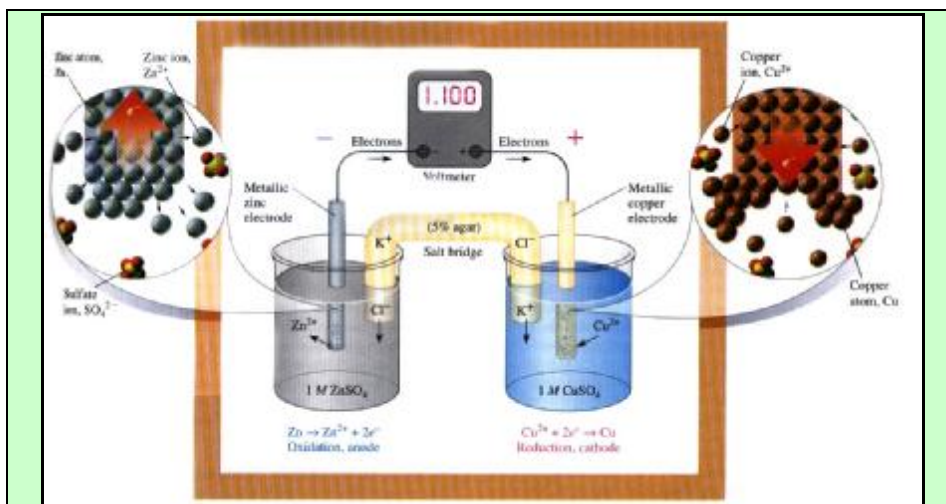


Fig. 16 : The zinc-copper voltaic cell utilizes the reaction : $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$. The standard potential of this cell is 1.10 volts.

مثال توضيحي

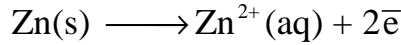
يحدث التآكل الفلزي للزنك النقي الموضوع في حمض مخفف. **ولكن ما هي عملية الإختزال في هذه الحالة؟**

يمكن اعتبار أن سطح الفلز المعرض للتآكل يتكون أحياناً من العديد من المساحات الأنودية (anodic areas) والمساحات الكاثودية (cathodic areas) . إن وجود تفاعل أنودي مع آخر كاثودي على سطح نفس الفلز يكون ما يعرف بالخلية الجلفانية الموضعية (المحلية) للتآكل (local galvanic cell of corrosion). ويمكن أن تتواجد أعداد من الخلايا الموضعية على سطح قطعة صغيرة من الفلز. وهذا ما يوضح أن التآكل عملية كهروكيميائية.

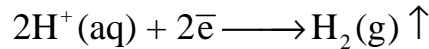
الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وفي هذا النوع الموضعي من التآكل، يحدث تفاعل الأكسدة (oxidation reaction) (أي الذوبان الأنودي والذي يؤدي إلى الفقد في الوزن) على الأجزاء الأنودية للزنك :



وعلى الأجزاء الكاثودية يحدث تفاعل الإختزال، وفي محاليل الأحماض المخففة، فإن تفاعل الإختزال الأكثر توقعاً للحدوث يكون اختزال أيون الهيدروجين :



ويؤدي هذا التفاعل إلى تصاعد غاز الهيدروجين.

لكن لماذا توجد أجزاء أنودية وكاثودية على سطح الزنك (أي على سطح الفلز الواحد)؟

في خلية دانيال، كما رأينا سابقاً، فإن الفلزين مختلفان فيكون أحدهما أنوداً والآخر كاثوداً اعتماداً على جهودهما القياسية المختلفة، فالفلز الذي له جهد أكثر إيجابية (more noble, more + ve potential) يكون كاثوداً، والفلز ذو الجهد الأكثر سالبية (more active, more -ve potential) يكون أنوداً.

وفي حالة النوع الواحد من الفلزات فمن المتوقع أن يكون منتظم التوزيع للخواص الطبيعية، فكيف يمكن حدوث فصل المساحات والأجزاء؟

الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

يمكن التعليل بالآتي :

السبب الأول

نادراً ما تكون الفلزات نقية تماماً.

فلو أن كميات صغيرة جداً من شوائب فلزية (metal impurity) متواجدة فإن ذرات هذا الفلز على السطح تكون مساحات كاثودية دقيقة أو ميكروسكوبية (microscopic cathodic areas) وهذه تستطيع أن تكون كافية للسماح لسرعة تآكل ملموس.

مثال توضيحي

لو أن الشوائب موجودة على سبيل المثال في صورة نحاس (copper) ومحلل الحمض المخفف يحتوي على أيونات النحاس (Cu^{2+}) فإن مجموعة من خلايا دانيال الميكروسكوبية الدقيقة (خلايا جلفانية موضعية) تنتشر على سطح الفلز. ولتأكيد هذه الميكانيكية نلاحظ أن الزنك (Zn) سوف يذوب أكثر في محاليل حمض الهيدروكلوريك (HCl) لو أن كمية صغيرة جداً من كبريتات النحاس (CuSO_4) أضيفت إلى المحلول.

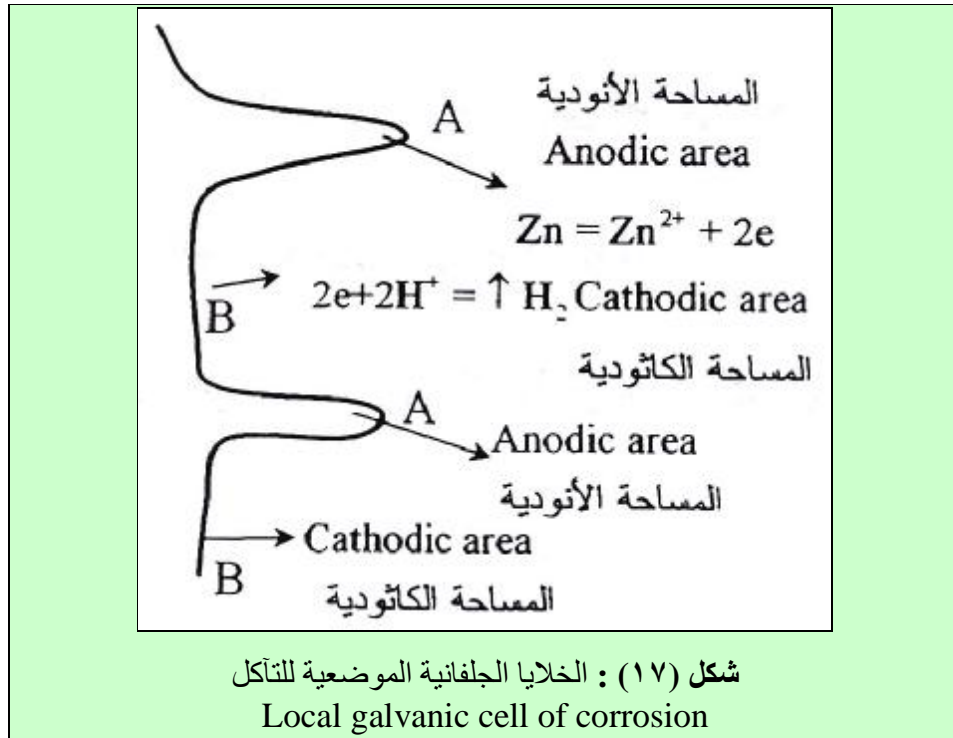
الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

السبب الثاني

يمكن للفلزات أن تتآكل حتى حالة عدم وجود شوائب فلزية أكثر إيجابية حيث يكون معدل التآكل أقل سرعة من سابقه.
ومن الممكن حدوث ذلك لعدة أسباب :

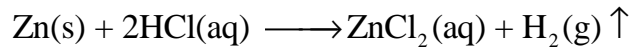
أ) أحد الأسباب الرئيسية لتآكل الفلزات هو أن أسطحها غير منتظمة وبالتالي فإن أعداد من الخلايا الجلفانية الموضعية تتكون على السطح الفلزي مما يؤدي الى حدوث التآكل كما هو مبين بالشكل (١٧).



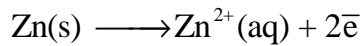
الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

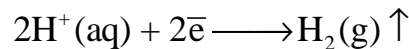
ولو أخذنا على سبيل المثال تآكل الزنك في الأحماض النقية ففي هذه الحالة فإن سطح الفلز يكون غير منتظم، وحيث أن جهد قطب الزنك القياسي ($E^{\circ} = -0.763 \text{ V}$) أكثر سالبية من الهيدروجين لهذا فإن التفاعل الكلي الذي يذوب فيه الفلز يكون على الشكل التالي :



هذا التفاعل يمكن أن يسير في نفس الإتجاه للتفاعلات الكهروكيميائية. والشكل (١٧) يوضح أن النقاط (A) من سطح الزنك الغير متجانس سوف تكون نشطة أنودياً حيث يكون التفاعل الأنودي كالتالي :



والإلكترونات الناتجة من هذا التفاعل تنتقل الى الجزء المنبسط من الفلز B والذي يمثل المساحات الكاثودية حيث يؤدي إلى تفاعل تصاعد الهيدروجين هكذا :



مما سبق يتضح أن عملية التآكل تتكون من تفاعلين :

- أ) ذوبان أنودي (أو أكسدة أنودية) والتي تؤدي الى فقد في الوزن.
- ب) اختزال كاثودي لأيونات الهيدروجين (H^{+}) إلى غاز الهيدروجين (H_2).

الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويكون التفاعلات متزنين تماماً لأن الإلكترون المنطلق من التفاعل الأول يستهلك في التفاعل الثاني.

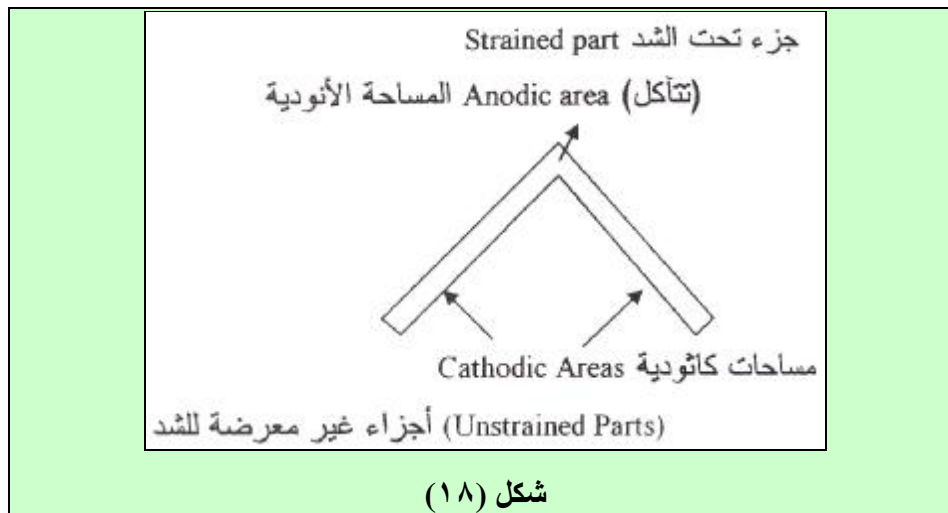
السبب الثالث

(٣) يرجع الى وجود شد زائد (حمل زائد strain) على الفلز.

مثال توضيحي

عند وجود شق غير منتظم يمر خلال الفلز فإن تآكلاً ملحوظاً يحدث في هذه المساحات وقد تمثل خطراً شديداً على الفلز. كذلك فإن وجود شد أو قوة أو حمل زائد على الفلز يسبب تآكلاً حيث أن جهد الأجزاء تحت الشد يكون مختلفاً قليلاً عن الأجزاء المحيطة الغير معرضة للشد.

شكل (١٨) المساحة تحت الشد تكون أنودية (anode) (نشطة أو أقل خمولا active or less noble) وفي الأوساط الحامضية فإنها سوف تذوب بينما الأجزاء الغير معرضة للشد تكون كاثودية (cathode) أكثر خمولا (more noble) حيث يتصاعد غاز الهيدروجين عندها.



الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وفي المثال السابق يتصاعد غاز الهيدروجين على الفلز الأكثر خمولا ويعرف هذا النوع من التآكل بأنه تآكل من النوع الباعث للهيدروجين (hydrogen evolution type of corrosion).

وفي الأمثلة السابقة فإن الوسط المحيط يعتبر المحلول حامضياً، ومن الأوساط الأخرى التي تسبب التآكل: الهواء (الأكسجين، بخار الماء، ثاني أكسيد الكربون)، ماء البحر وسوائل أخرى تستخدم في الصناعة.

تآكل الحديد (صدأ الحديد)

Corrosion of Iron (Rusting of Iron)

صدأ الحديد من الأمثلة المعروفة جيداً للتآكل الذي نراه في كل يوم من حياتنا، حيث تتعرض الأجزاء المعدنية والمكونة من الحديد أو سبائكه والغير محمية بطبقة عازلة تحميه من التآكل إلى تكوين طبقة بنية اللون فيما تعرف بصدأ الحديد. إن تآكل الحديد يمثل تفاعلاً كهروكيميائياً يتكون من عمليتين مختلفتين، عملية أنودية وأخرى كاثودية :

العملية الأنودية (anodic process) :



العملية الكاثودية (cathodic process) :

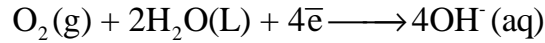
يمكن أن تكون مشابهة للتي تحدث لفلز الزنك لو أن الحديد يتآكل في الوسط الحامضي. ولكن من المعلوم جيداً أن الحديد يمكن أن يتآكل تحت ظروف

الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

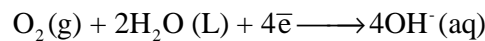
الوسط القاعدي أو المتعادل، وبعض التفاعلات الكاثودية الأخرى يجب أن تتضمن الأكسجين O_2 لأن الحديد لا يتآكل في الماء الذي لا يحتوي على أكسجين.

ويكون التفاعل الكاثودي كالتالي :



وفي أغلب الأحيان تكون المساحات الكاثودية والآنودية للحديد المتآكل قريبة من بعضها البعض لذلك فإن أيونات الحديدوز (Fe^{2+} ions) الناتجة عند الأنود تتفاعل مع أيونات الهيدروكسيد (OH^- ions) الناتجة عند الكاثود وتعطي راسباً من هيدروكسيد الحديدوز $Fe(OH)_2$. وفي وجود أكسجين كاف فإن تفاعلات أخرى يمكن أن تؤدي إلى تكوين مواد أكثر تعقيداً ذات تركيبات مختلفة معروفة باسم الصدأ (هيدروكسيد الحديدوز $Fe(OH)_2$ جزء منه يظل غير متأكسد، وآخر يتأكسد إلى هيدروكسيد حديديك $Fe(OH)_3$ ، ثم يتأكسد هيدروكسيد الحديديك $Fe(OH)_3$ في وجود الأكسجين إلى أكسيد الحديديك Fe_2O_3 . ومن الممكن أن يتفاعل الهيدروكسيد مع ثاني أكسيد الكربون CO_2 مكونات كربونات حديديك). أي أن صدأ الحديد في هذه الحالة عبارة عن أكسيد الحديديك مع كربونات الحديديك.

يمكن كتابة معادلة نيرنست للتفاعل الكاثودي السابق كما يلي :



$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[OH^-]^4}{[O_2]} \quad (z = 4)$$

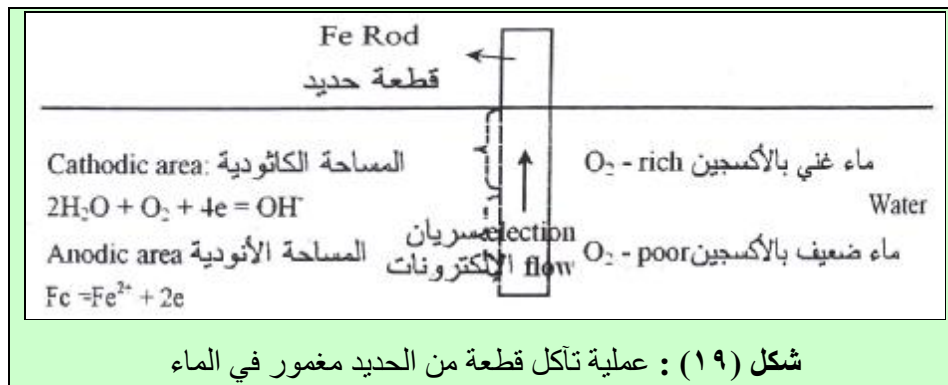
الفصل الثالث: ميكانيكية التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وتوضح المعادلة
$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{OH}^-]^4}{[\text{O}_2]}$$
 أن جهد المساحة الكاثودية في

الوسط المائي يعتمد على تركيز الأكسجين الذائب فيه $[\text{O}_2]$. ولو أن مساحات مختلفة تتعرض لتركيز مختلف من الأكسجين فإن المساحات الغنية بتركيز الأكسجين تكون أكثر كاثودية (أكثر خمولاً) (more noble) من المساحات التي تعاني نقصاً في الأكسجين (O_2 -deficient areas) وتكون أكثر مصعدية (أقل خمولاً وأكثر نشاطاً) (less noble).

ولو أن قطعة الحديد غمرت جزئياً في الماء فإن تركيز الأكسجين سوف يكون كبيراً عند سطح الماء وعليه فإن هذه المساحة من السطح ستكون كاثودية بالنسبة للمساحة المغمورة الأنودية وبالتالي فإن التآكل للمساحة المغمورة من قطعة الحديد سوف يحدث. هذا النوع من التآكل يعرف باسم التآكل نتيجة التوزيع المختلف للأكسجين (differential oxygenation corrosion) كما هو موضح في الشكل (١٩).



الفصل الرابع : الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاني

الفصل الرابع

الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

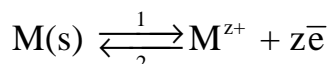
الفصل الرابع : الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الرابع

الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

التآكل كما ورد سابقاً هو ذوبان للمنشآت الفلزية نتيجة لتفاعلها مع الجو المحيط. ويقصد بـذوبان الفلزات تحويل ذرات الفلز المتعادلة (M) إلى أيونات فلزية موجبة التكهرب (M^{z+}) وكنتيجة لذلك سوف تتراكم الإلكترونات على الفلز مما يجعل جزءاً منه يتصرف كمصعد بينما الآخر كمهبط، وتعتبر هذه الخطوة هي أساس عملية التآكل ويمكن تمثيلها بالمعادلة العامة التالية :



حيث أن :

M : الذرة الفلزية المتعادلة قبل حدوث عملية التآكل.

M^{z+} : الأيون الفلزي والذي تكافؤه (z)

z : عدد الإلكترونات التي تنفصل من الذرة كي تتحول إلى أيون.

(1) : يمثل اتجاه التفاعل الأساسي أي الذوبان الفلزي (التآكل).

(2) : يمثل اتجاه التفاعل المعاكس أي إعادة الترسيب.

والتفاعل (1) الأساسي يحدث بصفة تلقائية، وتكون نتيجته ذوبان الذرات الفلزية وانتقالها الى الجو المحيط وتراكم الإلكترونات على الجسم الفلزي للمنشأ مما يؤدي الى إكتسابه شحنة كهربية سالبة.

وتكون سرعة التفاعل رقم (1) في البداية مرتفعة نسبياً وذلك لأنه في البداية يكون المنشأ الفلزي متعادل ككل من وجهة النظر الكهربائية، ولكن مع حدوث عملية التآكل يكتسب المنشأ شحنة كهربية سالبة نتيجة لتراكم

الفصل الرابع : الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الإلكترونات عليه، وتصبح عملية استخلاص أيونات موجبة من المنشأ الفلزي أكثر صعوبة فتقل سرعة التأين. وسوف تأتي لحظة تزداد فيها كثافة الشحنة الكهربائية السالبة المتراكمة على المنشأ الفلزي زيادة كبيرة بالقدر الذي يمكنها من إعادة جذب أيونات الفلز وإعادة ترسيبها، ومن هذه اللحظة ينشط التفاعل رقم (2) والذي يزداد من حيث السرعة مع الزمن.

وعلى ذلك فإن سرعة التفاعل رقم (1) تتناقص مع الزمن بينما تزداد سرعة التفاعل رقم (2).

وعندما تتساوى السرعتان للتفاعل رقم (1) والتفاعل رقم (2) يقال : إن التفاعل قد وصل إلى مرحلة الإتزان، وعندها يكون معدل الذوبان يساوي معدل إعادة الترسيب، ولا يحدث تآكل في هذه الحالة ولكي يستمر التفاعل رقم (1) في الحدوث فلا بد للجسم الفلزي من طريقة يتمكن بها من التخلص من الإلكترونات المتراكمة عليه، وإذا لم تتوافر طريقة يتخلص بها الجسم الفلزي من هذه الإلكترونات فإن التفاعل يظل في حالة الإتزان ولا تكون هناك أي مشكلة تآكل على الإطلاق.

تفاعلات يمكنها استهلاك الإلكترونات في التفاعل $(M(s) \xrightleftharpoons[2]{1} M^{z+} + ze^-)$

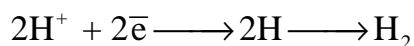
لسوء الحظ فإن هناك العديد من التفاعلات التي تستطيع أن تستهلك الإلكترونات في التفاعل $(M(s) \xrightleftharpoons[2]{1} M^{z+} + ze^-)$ التي يمكن بها المحافظة على حالة التوازن التي سبق الإشارة إليها، ولذلك نجد أن عملية الذوبان أو التآكل تستمر طالما أن هناك تفاعلات متوفرة لاستهلاك هذه الإلكترونات.

الفصل الرابع : الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومن أهم التفاعلات التي يمكنها استهلاك هذه الإلكترونات ما يلي :

(١) اختزال أيون الهيدروجين وفقاً للمعادلة التالية :

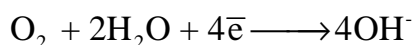


ويحدث هذا التفاعل في :

§ الأوساط الحمضية والتي تكون غنية بأيون الهيدروجين اللازم لعملية الإختزال.

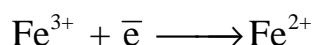
§ كما يمكن أن يحدث مثل هذا التفاعل في الأوساط المتعادلة أيضاً وذلك إذا كان الفلز يستطيع أن يراكم (نتيجة لتأينه) شحنة كهربائية سالبة كافية لاختزال أيونات الهيدروجين من المحاليل التي تحتوي على تراكيز محدودة منه.

(٢) اختزال الأكسجين وفقاً للمعادلة التالية :



ويحدث مثل هذا التفاعل في الأوساط المتعادلة أو القلوية.

(٣) اختزال الأيونات الفلزية وفقاً للمعادلة الآتية :



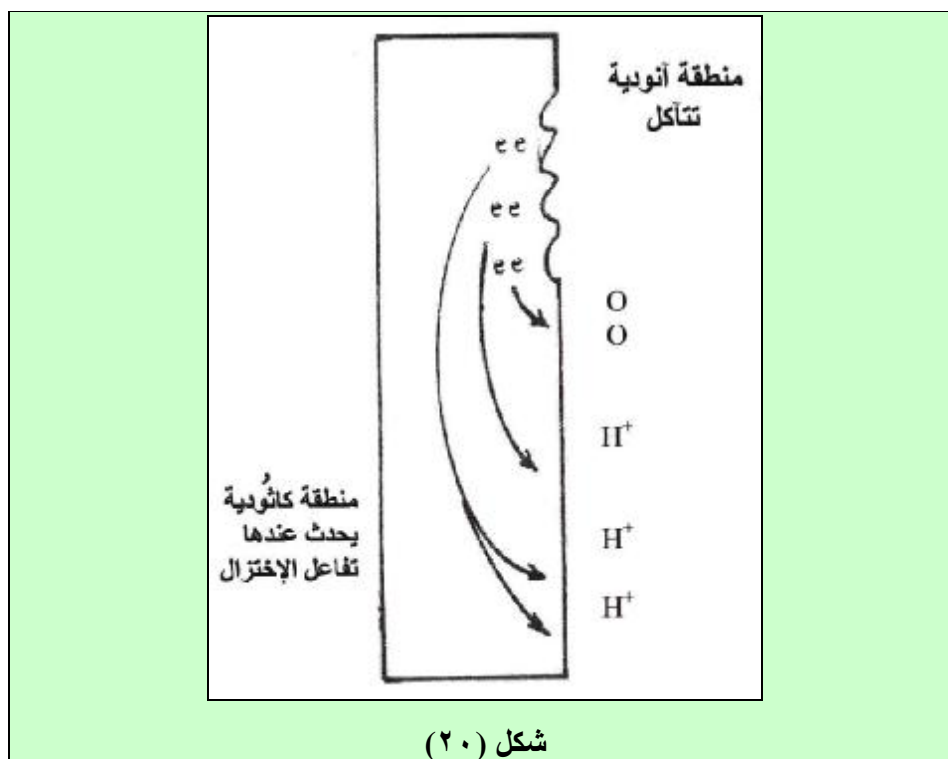
ويحدث هذا التفاعل في الأوساط الحامضية.

مما سبق فإن التآكل عملية تلقائية.

الفصل الرابع : الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويكون من الواضح أن هناك مناطق على الجسم الفلزي سوف يحدث عندها ذوبان الفلز وتآكله ومناطق أخرى يحدث عندها عملية الإختزال بأي من التفاعلات الموضحة فيما سبق وذلك حسب الظروف، وتسمى المناطق التي يحدث عندها الذوبان أو التآكل أو الأكسدة بالمناطق الأنودية، كما تسمى المناطق التي يحدث عندها تفاعلات الإختزال بالمناطق الكاثودية، ويمكن توضيح ذلك بالرسم في الشكل (٢٠) :



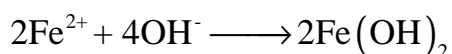
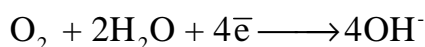
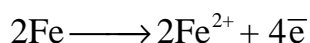
وتعتبر عملية اختزال الهيدروجين من عمليات الإختزال الكاثودية الرئيسية للتآكل الفلزي في الأوساط الحامضية، حيث يذوب الفلز وفي نفس الوقت يتصاعد غاز الهيدروجين.

الفصل الرابع : الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبينما تعتبر عملية اختزال الهيدروجين هي العملية الكاثودية الرئيسية للتآكل في الأوساط الحامضية فإن عملية اختزال الأكسجين هي العملية الكاثودية الرئيسية في الأوساط المتعادلة أو القاعدية.

ويلاحظ في مثل هذه الأوساط أن يكون التآكل غالباً مصحوباً بتكون نواتج صلبة وذلك نتيجة تفاعل كل من نواتج التفاعل الأنودي والتفاعل الكاثودي، ومثال ذلك ما يحدث عندما يتآكل فلز الحديد في الوسط المتعادل أو القاعدي فنجد أن العملية تحدث على النحو التالي :



وعندما يتخطى تركيز هيدروكسيد الحديدوز ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) حدود الذوبانية يأخذ في الترسيب على صورة راسب أبيض مخضر. وإذا كان الوسط غنياً بالأكسجين فإن هيدروكسيد الحديدوز $\text{Fe}(\text{OH})_2$ سرعان ما يتأكسد إلى هيدروكسيد الحديدك $\text{Fe}(\text{OH})_3$ كما يلي :



وهيدروكسيد الحديدك $\text{Fe}(\text{OH})_3$ راسب غير ثابت إذ أنه سرعان ما يفقد الماء ويكون الماء وأكسيد الحديدك المتميئ يلي ذلك تكون صدأ الحديد الأحمر اللون:

الفصل الرابع : الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

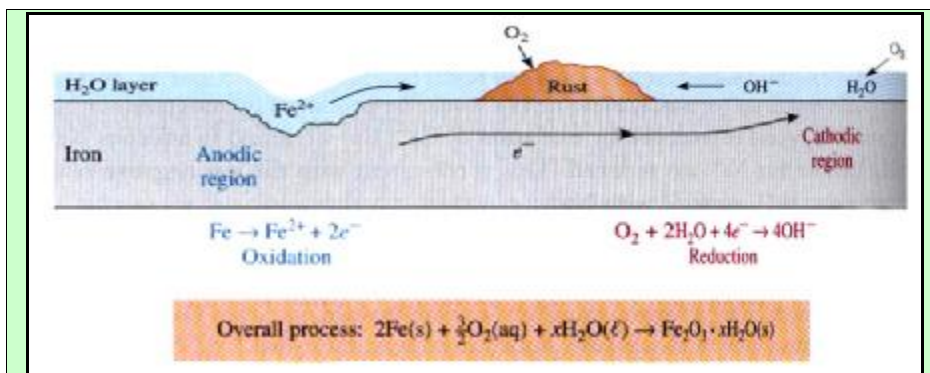
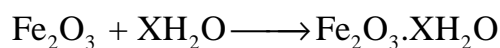
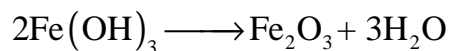


Fig. 21 : The corrosion of iron. Pitting appears at the anodic region, where iron metal is oxidized to Fe^{2+} . Rust appears at the cathodic region.

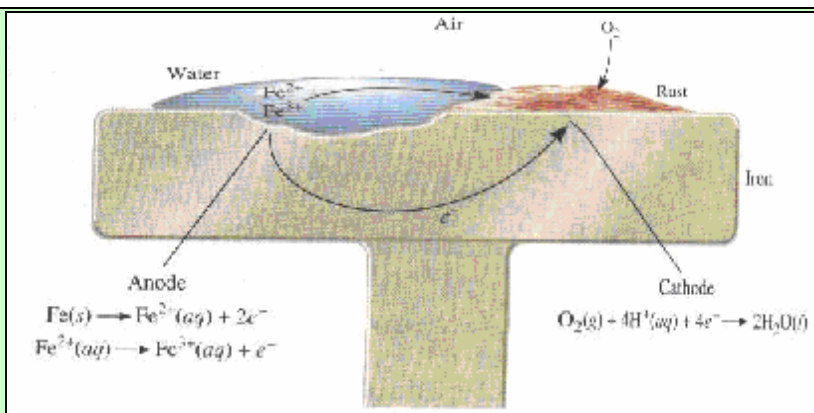
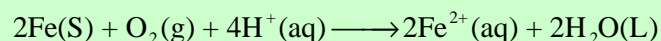


Fig. 22 : The electrochemical process involved rust formation. The H^+ ions are supplied by H_2CO_3 , which forms when CO_2 dissolves in water. Overall reaction is :



الفصل الرابع : الطبيعة الكهروكيميائية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

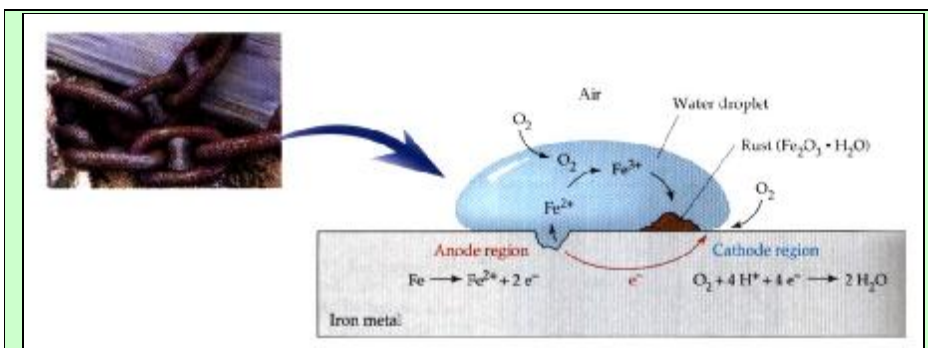


Fig. 23 : An electrochemical mechanism for corrosion of iron.

The metal and a surface water droplet constitute a tiny galvanic cell in which iron is oxidized to Fe^{2+} in a region of the surface (anode region) remote from atmospheric O_2 , and O_2 is reduced near the edge of the droplet at another region of the surface (cathode region). Electrons flow from anode to cathode through the metal, while ions flow through the water droplet. Dissolved O_2 oxidizes Fe^{2+} further to Fe^{3+} before it is deposited as rust ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

ELEKTRODENPOTENTIAL IST POTENTIAL
VON IONEN DIESER ELEKTRODEN.
MAL WÄHREND OXID, REDUK MAL VON
BEIDEN " REDOXPOTENTIAL" .

الفصل الخامس

جهود الأقطاب الكهربائية

ELECTRODE POTENTIALS

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

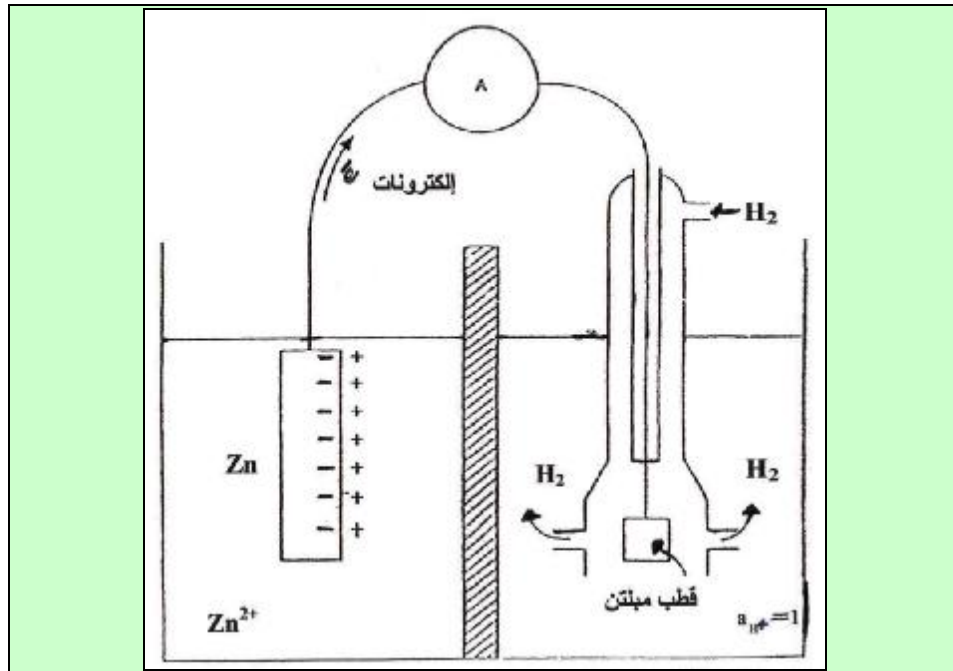
الفصل الخامس

جهود الأقطاب الكهربائية

Electrode Potentials

عند انغماس فلز الخارصين (Zn) في محلول حامضي مثل (HCl) كما في

الشكل (٢٤) :



شكل (٢٤) : قياس الجهد الكهربائي لقطب فلزي بالنسبة للقطب الهيدروجيني

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

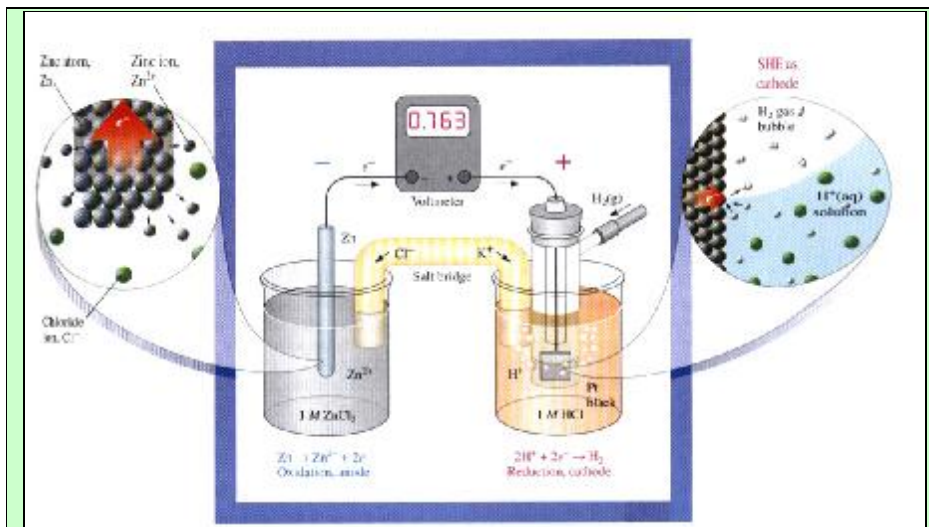


Fig. 25 : The $\text{Zn(s)}|\text{Zn}^{2+}(\text{aq}, 1\text{ M})||\text{H}^+(\text{aq}, 1\text{ M}); \text{H}_2(1\text{ atm})|\text{Pt}$ in which the following net reaction occurs. $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$. In this cell the standard hydrogen electrode functions as the cathode.

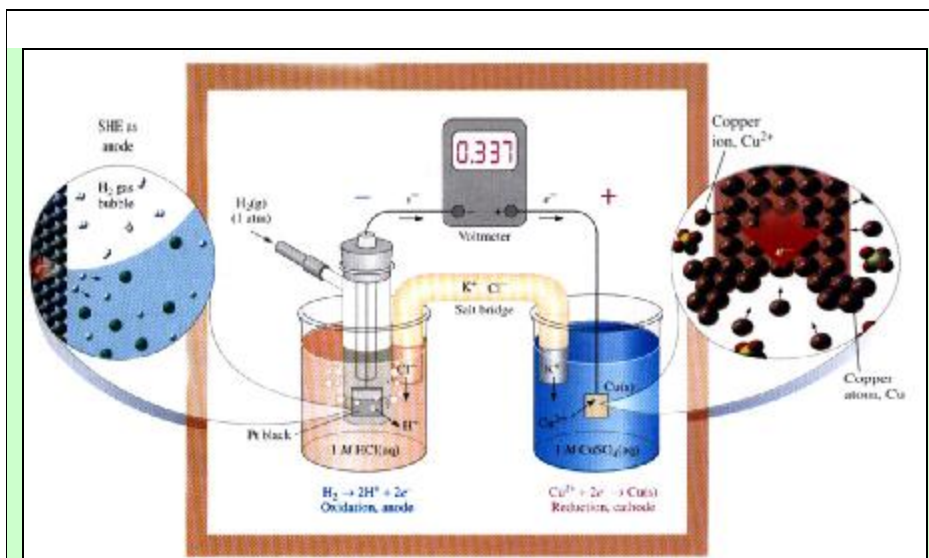
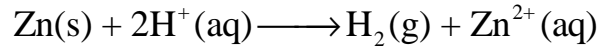


Fig. 26 : The standard copper-SHE cell, $\text{Pt}|\text{H}^+(\text{aq}, 1\text{ M}); \text{H}_2(1\text{ atm})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1\text{ M})|\text{Cu(s)}$
 In this cell, the standard hydrogen electrode functions as the anode. The net reaction is $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$

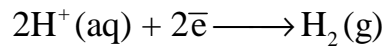
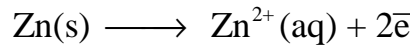
الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ينتج التفاعل الكلي :

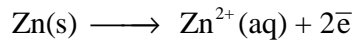


ويمكن اعتبار هذا التفاعل يتألف من تفاعلي القطبين التاليين (نصفا خليتين للتفاعل الإلكتروليتي يعملان على توليد فيض من الإلكترونات في النظام المتفاعل).



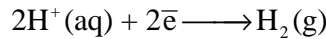
ويمكن تطبيق العلاقة $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} \right)$ على التفاعلين السابقين

كما يلي :



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{Zn}^{2+}}}{a_{\text{Zn(s)}} = 1} \right)$$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a_{\text{Zn}^{2+}}$$



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} = 1}{(a_{\text{H}^+})^2} \right)$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{1}{(a_{\text{H}^+})^2} \right)$$

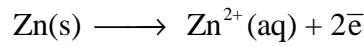
$$\Delta G = \Delta G^\circ - RT \ln (a_{\text{H}^+})^2$$

$$\Rightarrow \Delta G = \Delta G^\circ - 2RT \ln (a_{\text{H}^+})$$

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

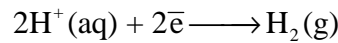
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبتطبيق العلاقة : $E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} \right)$ على التفاعلين السابقين :



$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} \right)$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{Zn}})$$



$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{products}}}{a_{\text{reactants}}} \right) \Rightarrow E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}_2}}{(a_{\text{H}^{+}})^2} \right)$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{1}{(a_{\text{H}^{+}})^2} \right) \Rightarrow E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln (a_{\text{H}^{+}})^2$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \frac{2RT}{2F} \ln (a_{\text{H}^{+}}) \Rightarrow E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln (a_{\text{H}^{+}})$$

حيث أن :

جهد الإختزال لقطبي الهيدروجين والخاصين. $(E_{\text{Zn}}, E_{\text{H}})$

جهد الإختزال القياسي لقطبي الهيدروجين والخاصين. $(E_{\text{Zn}}^{\circ}, E_{\text{H}}^{\circ})$

ويعرف الجهد القياسي بالجهد لنصف الخلية الناتج عن أي فلز مغمور في سائل تكون أيوناته عند فاعلية نسبية تساوي واحد عند درجة حرارة معيارية (25 °C). ويقاس هذا الجهد بالفولتات بالمقارنة مع جهد ما باعتبار قيمته الإختيارية صفراً. وقد اتفق على اعتبار أن الجهد الكهربائي القياسي لقطب الهيدروجين قيمته تساوي الصفر اعتباطاً.

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

قطب الهيدروجين القياسي

Hydrogen Electrode

يتكون قطب الهيدروجين (شكل ٢٧ وشكل ٢٨) من قطعة من البلاتين على هيئة صفيحة من البلاتين مكسوة ببلاتين مجزأ وتحاط بغاز الهيدروجين (تحت ضغط جو واحد ($1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$) ومغمورة في محلول يحتوي على أيونات الهيدروجين (H^+) مثل محلول حمض الكلور (HCl) ذو تركيز يساوي الوحدة.

ويوصف قطب الهيدروجين بأنه قطب قياسي (standard electrode) إذا كان ضغط الغاز يساوي ضغط جوي واحد (1 atm) (عند درجة حرارة 25°C) وفعالية أيونات الهيدروجين تساوي الوحدة ، وذلك عند جميع درجات الحرارة. ولقد اتفق على أن يعطى جهد الاختزال القياسي له قيمة تساوي صفراً.

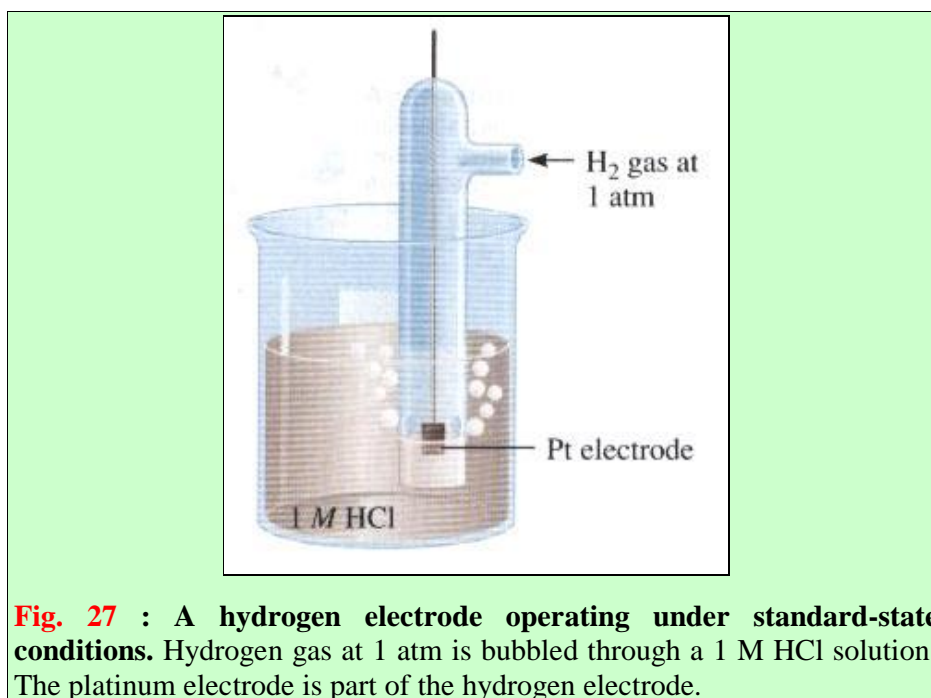


Fig. 27 : A hydrogen electrode operating under standard-state conditions. Hydrogen gas at 1 atm is bubbled through a 1 M HCl solution. The platinum electrode is part of the hydrogen electrode.

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

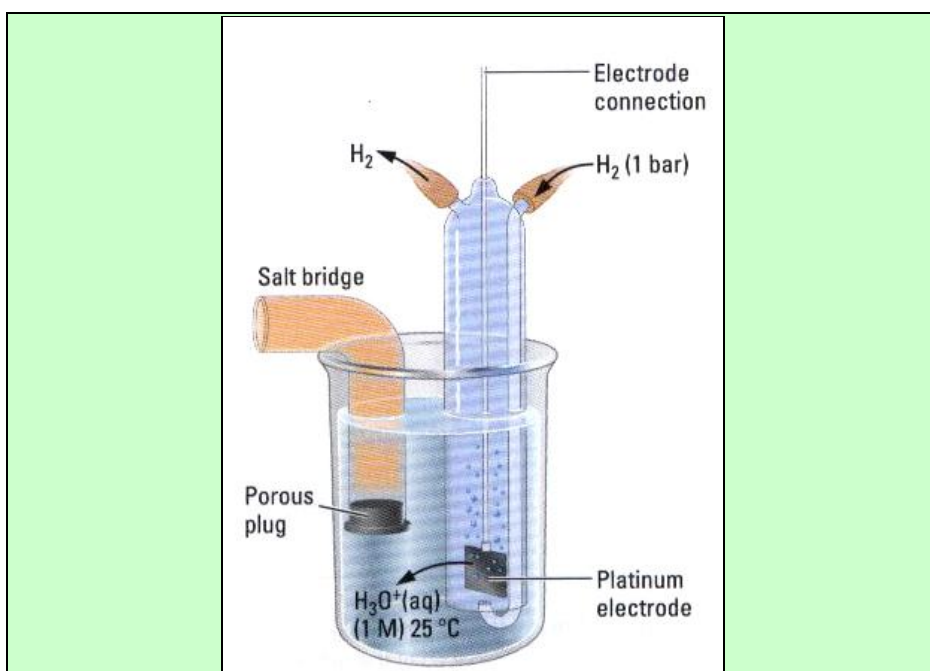
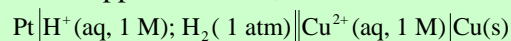
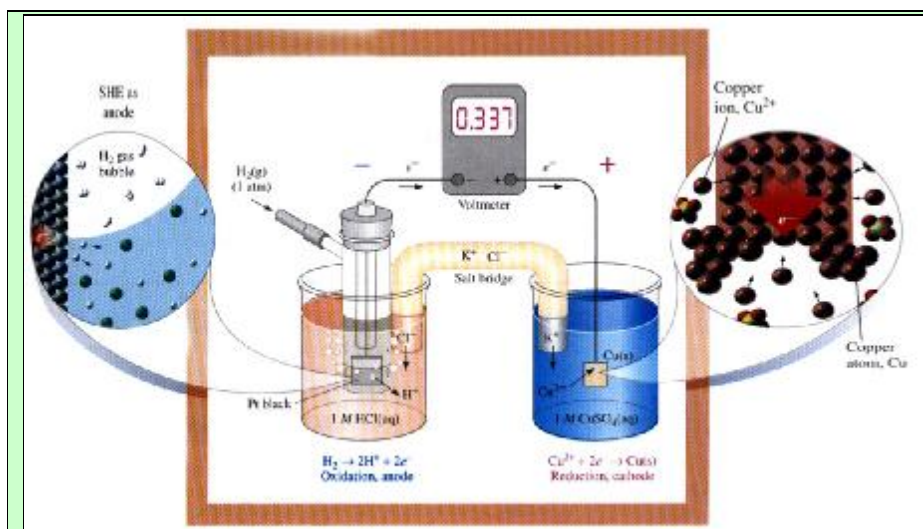
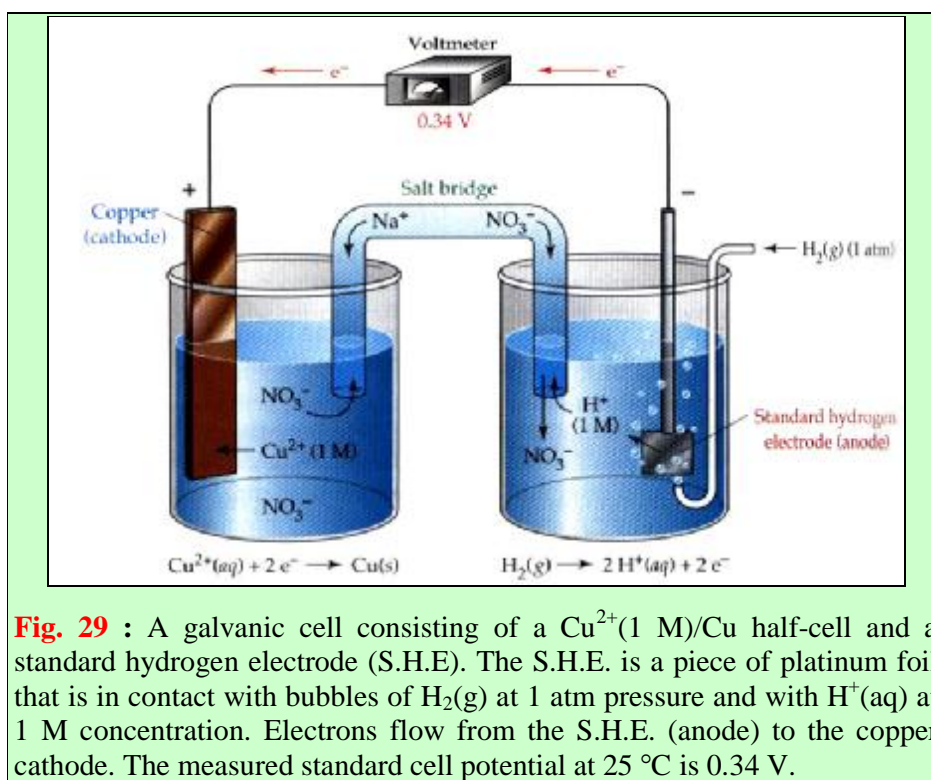


Fig. 28 : The standard hydrogen electrode. Hydrogen gas at 1 atm pressure bubbles over an inert platinum electrode that is immersed in a solution containing exactly 1 M H^+ ions at 25 °C. The potential for this electrode is defined as exactly 0 V.

ويمكن قياس جهد أي قطب غير معلومة قيمته بتكوين خلية من هذا القطب مع قطب الهيدروجين القياسي، ثم قياس قيمة القوة الدافعة الكهربائية (e.m.f) لهذه الخلية (شكل ٢٩، ٣٠، ٣١)، وحيث أن قيمة جهد قطب الهيدروجين القياسي تساوي الصفر، فعلى هذا فإن قيمة (e. m .f) للخلية تساوي قيمة جهد القطب غير العلوم قيمته، وتسمى هذه القيمة بالجهد النسبي لهذا القطب (Relative Electrode Potential).

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاني



In this cell, the standard hydrogen electrode functions as the anode. The net reaction is $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

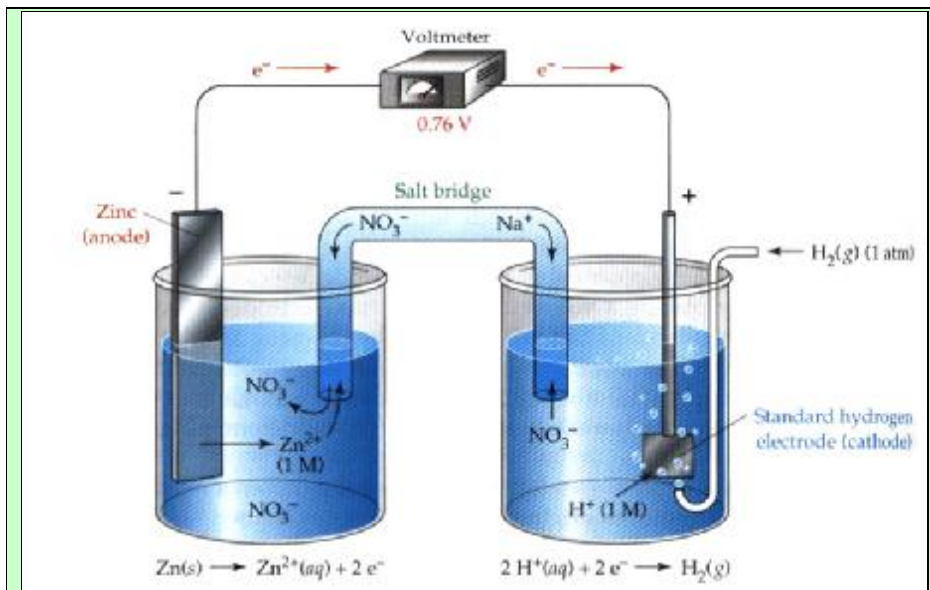
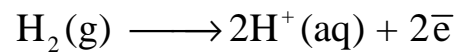


Fig. 31 : A galvanic cell consisting of a Zn/Zn²⁺ (1 M) half-cell and a standard hydrogen electrode. Electrons flow from the zinc anode to the S.H.E. (cathode). The measured standard cell potential at 25 °C is 0.76 V.

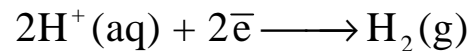
Hydrogen Ionen

تفاعلات الأكسدة والإختزال لقطب الهيدروجين

تفاعل الأكسدة لقطب الهيدروجين :



تفاعل الإختزال لقطب الهيدروجين :



الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومع ذلك فإن هناك أقطاباً قياسية أخرى تستخدم بدلاً من قطب الهيدروجين تعرف بالأقطاب المرجعية (القياسية) الثانوية (secondary reference electrodes) في كثير من الأحيان .

(س) علل : يستبدل قطب الهيدروجين القياسي في كثير من الأحيان بالأقطاب المرجعية الثانوية؟
أو بصياغة أخرى للسؤال :

(س) ما عيوب قطب الهيدروجين القياسي؟

- (ج) يعود سبب استبدال قطب الهيدروجين بالأقطاب القياسية الثانوية الى :
- صعوبات تواجه تحضير واستعمال قطب الهيدروجين القياسي.
 - حساسية قطب الهيدروجين للشوائب أيًا كانت.
 - تأثر جهده، حيث أن جهده غير ثابت مع مرور الزمن وبالتالي لا يمكن الاحتفاظ به مدة طويلة بدون تغير في قيمة جهده.
- وبسبب الصعوبات التي تنشأ من تحضير واستعمال قطب الهيدروجين، استخدم نوع آخر من الأقطاب أكثر حساسية ودقة بالمقارنة مع قطب الهيدروجين، سميت بالأقطاب الثانوية (Secondary Electrodes).

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ملحوظة :

التطبيق لأي نصف تفاعل أكسدة أو اختزال أو تفاعل كلي يتألف من مجموعتهما في معادلة نيرنست تعتمد إشارته (+ ، -) على ما يوضع في البسط والمقام في آخر المعادلة. وتجنباً للخلط والتشويش على ذهن الطالب فسنبتع طريقة بسيطة تمكن الطالب من الفهم دون وقوعه في الحيرة وتكون باتتبع الخطوات التالية :

١ - سيوضع دائماً وأبداً في البسط النواتج وفي المقام المتفاعلات، وعندئذ تكون

الإشارة التي تسبق الحد $\left[\frac{RT}{nF} \right]$ على النحو التالي :

(أ) سالب (-) عندما تطبق معادلة نيرنست على تفاعل اختزال أو تفاعل كلي.

(ب) موجب (+) عندما تطبق معادلة نيرنست على تفاعل أكسدة.

أولاً : التفاعل الكلي



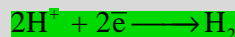
تكون معادلة نيرنست على النحو التالي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{H}_2}) \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

ويمكن أن تكون إشارتها بالموجب إذا قلب البسط والمقام كما يلي :

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{H}^+})^2}{(a_{\text{H}_2}) \cdot (a_{\text{Zn}^{2+}})}$$

ثانياً : تفاعل الاختزال



وتطبق معادلة نيرنست على النحو التالي :

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{\text{H}_2})}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن أن تكون إشارتها بالموجب إذا قلب البسط والمقام كالتالي :

$$E_H = E_H^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{H^+})^2}{(a_{H_2})}$$

ثالثاً : تفاعل الأكسدة



وتطبق معادلة نيرنست على النحو التالي :

$$E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{Zn^{2+}})}{(a_{Zn})}$$

ويمكن تكون إشارتها بالسالب إذا قلب البسط والمقام كالتالي :

$$E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{Zn})}{(a_{Zn^{2+}})}$$

مع ملاحظة أن المواد الصلبة والسائلة تركيزها يساوي الوحدة، لذلك يفضل عدم

كتابتها في معادلة نيرنست. بينما الغازات (والتي يعبر عنها بالضغط) والمحاليل،

والأيونات فإنها تدخل في المعادلة.

وبالتالي فإن المعادلة السابقة $E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{(a_{Zn^{2+}})}{(a_{Zn})}$ تؤول الى :

$$E_{Zn} = E_{Zn}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln (a_{Zn^{2+}})$$

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

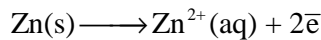
جهود الإختزال القياسية

Reduction Potentials

أقر المؤتمر العالمي للمصطلحات في مدينة ستوكهولم بالسويد استعمال جهود الإختزال القياسية. وفي دراستنا هذه سنستعمل المصطلحات لجهود الإختزال القياسية لأنها مناسبة لدراسة ظواهر التآكل. ولقد استخدمت الجمعية الكيميائية الأمريكية جهد التأكسد وهو يساوي عددياً جهد الإختزال ولكنه يختلف في الإشارة.

تطبيق معادلة نيرنست على تفاعل تأكسد الخارصين واختزال الهيدروجين

(أ) تأكسد الخارصين :

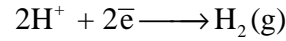


$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + \frac{2.303 RT}{2 F} \log (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^{\circ} + 0.0591 \log (a_{\text{Zn}^{2+}})$$

ب) اختزال الهيدروجين :



$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{H}_2}}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{2 F} \log \frac{P_{\text{H}_2}}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{2 F} \log \frac{1}{(a_{\text{H}^+})^2}$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \frac{2.303 RT}{2 F} \log (a_{\text{H}^+})^2$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \frac{2 \times 2.303 RT}{2 F} \log (a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} + 0.0591 \log (a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} - 0.0591 \left(-\log (a_{\text{H}^+}) \right)$$

$$E_{\text{H}} = E_{\text{H}}^{\circ} - 0.0591 \text{ pH}$$

$$E_{\text{H}} = 0 - 0.0591 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow E_{\text{H}} = -0.0591 \text{ pH}$$

حيث أن:

$$R = 8.314 \text{ J/mol K}$$

$$F = 96500 \text{ C}$$

$$T = 298 \text{ K}$$

$$\ln = 2.303 \log$$

$$\text{والحد } (2.303RT/F = 0.0591 \text{ V})$$

§ وقيمة فعالية غاز الهيدروجين عند الظروف القياسية تساوي الوحدة :

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2}^0} = 1$$

§ والمعادلة $\left(E_H = E_H^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{P_{H_2}}{a_{H^+}} \right) \right)$ توضح أن الزيادة في ضغط

الهيدروجين (P_{H_2}) تجعل جهد قطب الهيدروجين أكثر سالبية.

§ والمعادلة ($E_H = - 0.0591 \text{ pH}$) توضح أن جهد قطب الهيدروجين

هو دالة للقيمة pH ويؤول الى الصفر عندما ($\text{pH} = 0$)، حيث يناظر الجهد القياسي عندما تكون فعاليات أيونات الهيدروجين تساوي واحد، ويصبح أكثر سالبية مع زيادة قيمة pH.

(س) أثبت أن جهد قطب الهيدروجين يصبح أكثر سالبية مع زيادة قيمة pH

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

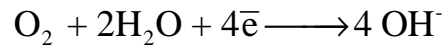
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

قطب الأكسجين

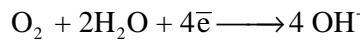
يلعب قطب الأكسجين دوراً مهماً في ميكانيكية عمليات التآكل.

§ تفاعل قطب الأكسجين في المحاليل القلوية والمائية :

توضح المعادلة التالية التفاعل الحاصل في القطب الأكسجيني في حالة المحاليل القلوية والمائية :



ويعين جهد الاختزال لهذا القطب بتطبيق معادلة نيرنست كما يلي :



$$E_o = E_o^\circ - \frac{R T}{4 F} \ln \frac{(a_{\text{OH}^-})^4}{a_{\text{O}_2}}$$

$$E_o = E_o^\circ - \frac{R T}{4 F} \ln \frac{(a_{\text{OH}^-})^4}{(P_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2}^\circ)}$$

$$E_o = E_o^\circ - \frac{R T}{4 F} \ln \frac{(a_{\text{OH}^-})^4}{1}$$

$$E_o = E_o^\circ - \frac{R T}{4 F} \ln (a_{\text{OH}^-})^4$$

$$E_o = E_o^\circ - \frac{4 \times R T}{4 F} \ln (a_{\text{OH}^-})$$

$$E_o = E_o^\circ - \frac{R T}{F} \ln (a_{\text{OH}^-})$$

$$E_o = E_o^\circ - \frac{2.303 R T}{F} \log (a_{\text{OH}^-})$$

$$E_o = E_o^\circ - 0.0591 \log (a_{\text{OH}^-})$$

$$E_o = E_o^\circ + 0.0591 (-\log (a_{\text{OH}^-}))$$

$$E_o = E_o^\circ + 0.0591 \text{pOH}$$

$$E_o = 0.401 + 0.0591 (14 - \text{pH})$$

$$E_o = 0.401 + 0.828 - 0.0591 \text{pH}$$

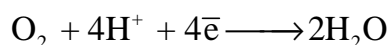
$$\Rightarrow E_o = 1.229 - 0.0591 \text{pH}$$

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

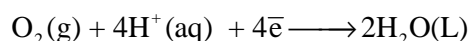
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حيث القيمة (0.401 V) هي جهد الإختزال القياسي للقطب الأكسجيني ويؤخذ من جدول السلسلة الكهروكيميائية.

§ تفاعل قطب الأكسجين في المحاليل الحامضية :



ويعين الجهد المناظر للقطب كما يلي :



$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{\text{O}_2} \cdot (a_{\text{H}^+})^4}$$

$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{4 F} \log \frac{1}{(P_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2}^{\circ}) \cdot (a_{\text{H}^+})^4}$$

$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} - \frac{2.303 RT}{4 F} \log \frac{1}{(a_{\text{H}^+})^4}$$

$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} + \frac{2.303 RT}{4 F} \log (a_{\text{H}^+})^4$$

$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} + \frac{4 \times 2.303 RT}{4 F} \log (a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} + \frac{2.303 RT}{F} \log (a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} + 0.0591 \log (a_{\text{H}^+})$$

$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} - 0.0591 (-\log (a_{\text{H}^+}))$$

$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} - 0.0591 \text{ pH}$$

$$\Rightarrow E_{\text{O}} = 0.401 - 0.0591 \text{ pH}$$

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويمكن تلخيص معادلاتي حساب جهد الإختزال لقطب الأكسجين في الأوساط القلوية والمائية أو الحامضية كما يلي :

القطب الأكسجيني	
في الوسط القاعدي أو المائي	في الوسط الحامضي
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4 OH^-$	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$
$E_o = 1.229 - 0.0591 \text{ pH}$	$E_o = 0.401 - 0.0591 \text{ pH}$

مثال

احسب الجهد الكهربائي لقطب هيدروجيني ولقطب أكسجيني عند :
(pH = 1, 7, 14)

الحل

pH	القطب		$E_{\text{cell}} = E_o - E_H$
	قطب الهيدروجين $E_H = -0.0591 \text{ pH}$	قطب الأكسجين $E_o = 0.401 - 0.059 \text{ pH}$ (acidic solution) $E_o = 1.229 - 0.059 \text{ pH}$ (basic or neutral solution)	
1	$E_H = -0.0591 \text{ pH}$ $E_H = -0.0591 \times 1$ $E_H = -0.0591 \text{ V}$	$E_o = 0.401 - 0.059 \text{ pH}$ $E_o = 1.229 - 0.059 \times 1$ $E_o = 1.17 \text{ V}$	1.229 V
7	$E_H = -0.0591 \text{ pH}$ $E_H = -0.0591 \times 7$ $E_H = -0.4137 \text{ V}$	$E_o = 1.229 - 0.059 \text{ pH}$ $E_o = 1.229 - 0.0591 \times 7$ $E_o = 0.8153 \text{ V}$	1.229 V
14	$E_H = -0.0591 \text{ pH}$ $E_H = -0.0591 \times 14$ $E_H = -0.8274 \text{ V}$	$E_o = 1.229 - 0.059 \text{ pH}$ $E_o = 1.229 - 0.0591 \times 14$ $E_o = 0.4016 \text{ V}$	1.229 V

* يتضح من النتائج السابقة أن الجهد الكهربائي للقطب الهيدروجيني يصبح أكثر سالبية مع زيادة قيمة pH (أو نقصان تركيز أيون الهيدروجين).
 * بمقارنة الجهود الكهربائية المشاهدة (المقاسة تجريبياً) لقطبي الهيدروجين والأكسجين، فإنه يتضح أنها دوال لتراكيز أيون الهيدروجين وأنها تنقص خطياً مع الزيادة في قيمة pH.
 * عند أي قيمة تأخذها pH، يكون الفرق الجبري بين القيمة للقطب الأكسجيني والقيمة للقطب الهيدروجيني مساوياً (1.229 V) في الخلية :



حيث يكون القطب الأكسجيني على اليمين هو القطب الموجب (المهبط)، بينما يكون القطب الهيدروجيني على اليسار هو القطب السالب (المصعد).

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

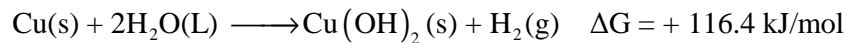
مثال

ما مدى إمكانية وقوع التآكل للنحاس في الماء المهيى (الممزوج بالهواء – وجود الأكسجين) وفي الماء غير المهيى (غياب الأكسجين)، عندما يكون $(pH = 7)$.

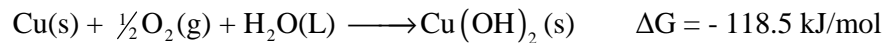
الحل

لنعتبر التفاعلات التالية للنحاس مع الماء :

(أ) في غياب الأكسجين :



(ب) في وجود الأكسجين :



يتضح مما سبق أن التفاعل في (أ) لن يستمر وأن أيون النحاس لن يتآكل في الماء لأن التغير في الطاقة الحرة للتفاعل موجبة. ولكن التآكل يحدث في وجود الأكسجين (تفاعل ب) لأن التغير في الطاقة الحرة لهذا التفاعل سالبة للغاية.

ويمكن حساب مقدار القوة الدافعة الكهربائية المصاحبة لهذا التفاعل من المعادلة :

$$\Delta G = - n E F$$

$$E = \frac{- \Delta G}{n F} = \frac{-(- 118500 \text{ J mol}^{-1})}{(2 \times 96500 \text{ C mol}^{-1})}$$

$$E = + 0.614 \text{ V}$$

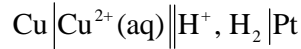
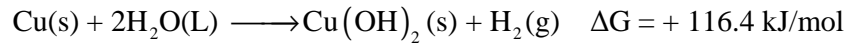
الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

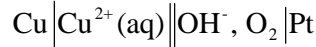
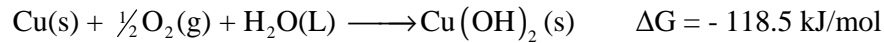
لاحظ أن : $1 \text{ V} = 1 \text{ J/C}$

طريقة أخرى لحل المسألة السابقة :

بعمل خليتين للتفاعلين (أ، ب) كما يلي :



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{H}} - E_{\text{Cu}}$$



$$E_{\text{cell}} = E_{\text{O}} - E_{\text{Cu}}$$

وعند (pH = 7) فإن (E_{H} , E_{O}) يحسبان كما يلي :

$E_{\text{H}} = - 0.0591 \text{ pH}$	$E_{\text{O}} = 1.229 - 0.0591 \text{ pH}$
$- 0.4137 \text{ V}$	$+ 0.8153 \text{ V}$

ولكن يبقى لحساب جهد الخلية (E_{cell}) معرفة جهد قطب النحاس (E_{Cu}) والذي يعتمد على تركيز أيونات النحاس (Cu^{2+})، حيث يمكن ضبطه هنا بمقدار الذوبانية لنواتج التآكل الصلب (Cu(OH)_2) حيث أن ثابت الذوبانية من المسألة المعطاة يساوي :

$$K_{\text{sp}} = 1.6 \times 10^{-19}$$

الفصل الخامس : جهود الأقطاب الكهربائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



$$K_{\text{sp}} = (a_{\text{Cu}^{2+}}) \cdot (a_{\text{OH}^{-}})^2 = 1.6 \times 10^{-19}$$

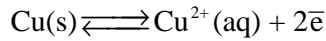
at pH = 7

$$a_{\text{OH}^{-}} = [\text{OH}^{-}] = 1 \times 10^{-7}$$

$$\Rightarrow a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{K_{\text{sp}}}{(a_{\text{OH}^{-}})^2}$$

$$a_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{1.6 \times 10^{-19}}{(1 \times 10^{-7})^2} = 1.6 \times 10^{-5}$$

وبحساب تركيز أيونات النحاس يمكن حساب جهد قطب النحاس كما يلي :



$$E_{\text{Cu}} = E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{2.303 R T}{2 F} \log a_{\text{Cu}^{2+}}$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.337 + \frac{0.0591}{2} \log (1.6 \times 10^{-5})$$

$$E_{\text{Cu}} = 0.195 \text{ V}$$

وبالتعويض بهذه القيمة في الخليتين السابقتين :

$\text{Cu}(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ $\text{Cu} \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \text{H}^{+}, \text{H}_2 \text{Pt}$ $E_{\text{cell}} = E_{\text{H}} - E_{\text{Cu}}$	$\text{Cu}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{L}) \longrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s})$ $\text{Cu} \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \text{OH}^{-}, \text{O}_2 \text{Pt}$ $E_{\text{cell}} = E_{\text{O}} - E_{\text{Cu}}$
$E_{\text{cell}} = E_{\text{H}} - E_{\text{Cu}}$ $E_{\text{cell}} = -0.414 - 0.195$ $E_{\text{cell}} = -0.609 \text{ V}$ <p>وتبين القيمة السالبة للقوة الدافعة الكهربائية لهذه الخلية أن التآكل لن يقع تحت هذه الظروف.</p>	$E_{\text{cell}} = E_{\text{O}} - E_{\text{Cu}}$ $E_{\text{cell}} = 0.815 - 0.195$ $E_{\text{cell}} = +0.620 \text{ V}$ <p>وتدل هذه النتيجة الموجبة على أن قوة دافعة قد تولدت، مبينة تآكل النحاس في الماء</p>

الفصل السادس
السلسلة الكهروكيميائية
وقابلية المعادن للتآكل
ELECTROCHEMICAL SERIES

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السادس

السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

Electrochemical Series

يمكن الحصول على الجهود الكهربية للأقطاب القياسية عن طريق تشكيل خلايا أو أعمدة كهربية، يكون أحد قطبيها القطب الهيدروجيني القياسي، بينما يتألف القطب الآخر من فلز مغمور في سائل تكون أيوناته ذات فاعلية مقدارها الوحدة. ويكون أكثر ملائمة في النواحي التجريبية استعمال قطب الكالوميل (كلوريد الزئبقوز) العادي أو المشبع بدل القطب الهيدروجيني القياسي وسبق مناقشة عيوب قطب الهيدروجين في الفصل الخامس.

وتبلغ قيمة الجهد الكهربي لقطب الكالوميل المشبع (مشبع بمحلول كلوريد البوتاسيوم) (0.280 V) عند درجة حرارة (25 °C) إذا ما قورنت مع القطب الهيدروجيني القياسي، وبالتالي يجب تصحيح جميع القياسات المأخوذة بقطب الكالوميل لهذه القيمة عند نسبها للقطب الهيدروجيني.

ويمكن الحصول على السلسلة الكهربية عن طريق ترتيب الفلزات في سلم حسب جهود الأقطاب القياسية لها. ويجب ملاحظة أن جهود الأقطاب المعطاة هنا هي جهود اختزال ذات قيم اتزان تصلح فقط عندما لا يسري تيار في الخلية.

والقطب الأكثر سالبية هو القطب الذي له ميل أكبر لتكوين أيونات موجبة (تأين). من هنا فإن فلزاً ما يقوم بإزاحة فلز آخر من السائل عندما

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزاري

يكون جهد القطب القياسي له أكثر سالبية أو أصغر جبرياً من جهد القطب القياسي للفلز الآخر.

وتظهر جميع الفلزات التي تقع فوق الهيدروجين ميولاً لإزاحة الهيدروجين من محلوله الأيوني (شكل ٣٢). وتكون الفلزات ذات الجهد الكهربائي نشطة كيميائياً بمقدار كبير، وهكذا يتفاعل البوتاسيوم بشدة مع الماء ليعت الهيدروجين، ويتفاعل المغنسيوم مع البخار، ويتفاعل الحديد مع الحامض.

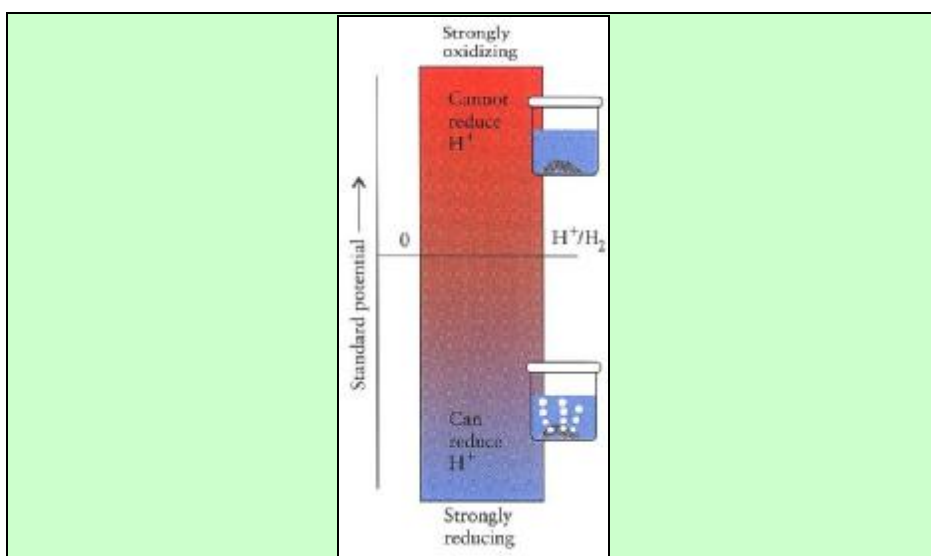
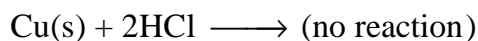


Fig. 32 : The significance of standard potentials. Only couples with negative standard potentials (and hence lying below hydrogen) can reduce hydrogen ions to hydrogen gas. The reducing power increases as the standard potential becomes more negative.

مثال توضيحي

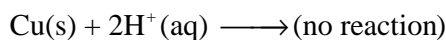
النحاس الذي جهد اختزاله القياسي ($E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}$) لا يستطيع طرد الهيدروجين (من محاليله والذي يكون على صورة أيونات هيدروجين H^+) لأن جهد اختزال النحاس أكبر من الصفر :



الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزاري

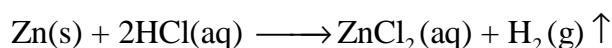
أو



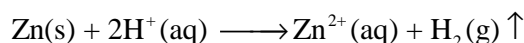
وإذا كانت قيمة جهد الاختزال للقطب بالسالب (أصغر من الصفر) فإنه مقارنة بأيون الهيدروجين (الذي جهد اختزاله يساوي الصفر) يصبح صعب الاختزال (إذا كانت على صورة أيونات) وسهل التأكسد (إذا كان على صورة صلبة أو أيونية لها أكثر من تكافؤ) ولذلك يصبح أكثر نشاطاً من الهيدروجين، أي يستطيع أن يحل محل الهيدروجين في مركباته مثل الماء والأحماض في الظروف العادية.

مثال توضيحي

الخاصين (الزنك) Zn الذي جهد اختزاله القياسي ($E_{\text{Zn}}^{\circ} = -0.7624 \text{ V}$) يستطيع طرد الهيدروجين (من محاليله والذي يكون على صورة أيونات هيدروجين H^+) لأن جهد اختزال الخاصين أصغر من الصفر :



أو



توجد بعض المعادن الثمينة التي لا تتآكل بفعل عوامل الطبيعة (Natural Environments) ولا يحدث لها أي تغيير مثل الذهب (Au) والبلاتين (Pt). ومن جهة أخرى نجد أن بعض الفلزات التي تتآكل بمجرد

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تعرضها للهواء لمدة لحظات مثل الصوديوم (Na) والبوتاسيوم (K) وبقية الفلزات القلوية من نفس النوع.

ويتضح مما سبق أن هناك علاقة بين قابلية المعادن للتآكل (susceptibility of metals to corrosion) ومكانها في السلسلة الكهروكيميائية، فنجد أن المعادن التي لا تتآكل مثل الذهب والبلاتين تقع في نهاية السلسلة أو في الاتجاه الموجب والمعادن النشطة (reactive metals) والتي تتآكل بسرعة تقع في أعلى السلسلة في الاتجاه السالب (negative end)، وعلى هذا تعطي السلسلة الكهروكيميائية فكرة عن مدى وقدرة المعادن للتآكل.

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزازي

جدول (١) : جهود الأقطاب القياسية (اختزال). تستند القيم المعطاة على الفاعلية العادية لأيونات توجد عند درجة حرارة معيارية (25 °C).

العنصر	تفاعل الإختزال	جهود الإختزال القياسي (V)
N_3^-/N_2	$\frac{3}{2} N_2 + \bar{e} \longrightarrow N_3^-$	- 3.200
Lithium	$Li^+(aq) + \bar{e} \longrightarrow Li(s)$	- 3.045
Rubidium	$Rb^+(aq) + \bar{e} \longrightarrow Rb(s)$	- 2.925
Cs^+/Cs	$Cs^+(aq) + \bar{e} \longrightarrow Cs(s)$	- 2.923
Potassium	$K^+(aq) + \bar{e} \longrightarrow K(s)$	- 2.924
Calcium	$Ca^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Ca(s)$	- 2.763
Sodium	$Na^+(aq) + \bar{e} \longrightarrow Na(s)$	- 2.714
Magnesium	$Mg^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Mg(s)$	- 2.37
Beryllium	$Be^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Be(s)$	- 1.85
Aluminium	$Al^{3+}(aq) + 3\bar{e} \longrightarrow Al(s)$	- 1.69
Titanium	$Ti^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Ti(s)$	- 1.63
Zinc	$Zn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Zn(s)$	- 0.761
Chromium	$Cr^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Cr(s)$	- 0.71
Chromium	$Cr^{3+}(aq) + 3\bar{e} \longrightarrow Cr(s)$	- 0.50
Iron	$Fe^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Fe(s)$	- 0.44
Cadmium	$Cd^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Cd(s)$	- 0.42
Nickel	$Ni^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Ni(s)$	- 0.23
Tin	$Sn^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Sn(s)$	- 0.14
Lead	$Pb^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Pb(s)$	- 0.13
Iron	$Fe^{3+}(aq) + 3\bar{e} \longrightarrow Fe(s)$	- 0.045
Hydrogen	$2H^+(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow H_2(g)$	0.000
Copper	$Cu^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Cu(s)$	+ 0.337
Oxygen	$O_2(g) + 2H_2O(L) + 4\bar{e} \longrightarrow 4OH^-(aq)$	+ 0.401
Copper	$Cu^+(aq) + \bar{e} \longrightarrow Cu(s)$	+ 0.522
Silver	$Ag^+(aq) + \bar{e} \longrightarrow Ag(s)$	+ 0.797
Mercury	$Hg^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Hg(L)$	+ 0.798
Platinum	$Pt^{2+}(aq) + 2\bar{e} \longrightarrow Pt(s)$	+ 1.20
Oxygen	$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4\bar{e} \longrightarrow 2H_2O(L)$	+ 1.229
Gold	$Au^{3+}(aq) + 3\bar{e} \longrightarrow Au(s)$	+ 1.50

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزاري

جدول (٢) شامل

جهود الإختزال القياسية لبعض الأقطاب عند 25 °C

Standard potentials at 25 °C

Electrochemical Series (السلسلة الكهروكيميائية)

Species	Reduction half-reaction	E°, V
N ₂ /N ₃ ⁻	$\frac{3}{2} \text{N}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{HN}_3(\text{g})$	- 3.40
N ₃ ⁻ /N ₂	$\frac{3}{2} \text{N}_2 + \bar{e} \longrightarrow \text{N}_3^-$	- 3.20
N ₂ /N ₃ ⁻	$\frac{3}{2} \text{N}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{HN}_3(\text{aq})$	- 3.09
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Li}$	- 3.045
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{K}$	- 2.925
Rb ⁺ /Rb	$\text{Rb}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Rb}$	- 2.925
Cs ⁺ /Cs	$\text{Cs}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Cs}$	- 2.923
Ra ²⁺ /Ra	$\text{Ra}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Ra}$	- 2.916
Ba ²⁺ /Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Ba}$	- 2.906
Sr ²⁺ /Sr	$\text{Sr}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Sr}$	- 2.888
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Ca}$	- 2.866
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Na}$	- 2.714
Ac ³⁺ /Ac	$\text{Ac}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Ac}$	- 2.6
La ³⁺ /La	$\text{La}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{La}$	- 2.522
Ce ³⁺ /Ce	$\text{Ce}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Ce}$	- 2.483
Pr ³⁺ /Pr	$\text{Pr}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Pr}$	- 2.462
Nd ³⁺ /Nd	$\text{Nd}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Nd}$	- 2.431
Pm ³⁺ /Pm	$\text{Pm}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Pm}$	- 2.423
Sm ³⁺ /Sm	$\text{Sm}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Sm}$	- 2.414
Eu ³⁺ /Eu	$\text{Eu}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Eu}$	- 2.407
Gd ³⁺ /Gd	$\text{Gd}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Gd}$	- 2.397
Tb ³⁺ /Tb	$\text{Tb}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Tb}$	- 2.391
Y ³⁺ /Y	$\text{Y}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Y}$	- 2.372
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Mg}$	- 2.363
Dy ³⁺ /Dy	$\text{Dy}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Dy}$	- 2.353
Am ³⁺ /Am	$\text{Am}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Am}$	- 2.320
Ho ³⁺ /Ho	$\text{Ho}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Ho}$	- 2.319
Er ³⁺ /Er	$\text{Er}^{3+} + 3\bar{e} \longrightarrow \text{Er}$	- 2.296

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزاري

Tm ³⁺ /Tm	$\text{Tm}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Tm}$	- 2.278
Yb ³⁺ /Yb	$\text{Yb}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Yb}$	- 2.267
Lu ³⁺ /Lu	$\text{Lu}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Lu}$	- 2.255
H ₂ /H ⁻	$\frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{e}^- \longrightarrow \text{H}^-$	- 2.25
H ⁺ /H	$\text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{H(g)}$	- 2.1065
Sc ³⁺ /Sc	$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Sc}$	- 2.077
AlF ₆ ³⁻ /Al	$\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al} + 6\text{F}^-$	- 2.069
Pu ³⁺ /Pu	$\text{Pu}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Pu}$	- 2.031
Th ⁴⁺ /Th	$\text{Th}^{4+} + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Th}$	- 1.899
Np ³⁺ /Np	$\text{Np}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Np}$	- 1.856
Be ²⁺ /Be	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Be}$	- 1.847
U ³⁺ /U	$\text{U}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{U}$	- 1.789
HfO ₂ , H ⁺ /Hf	$\text{HfO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Hf} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 1.7
Hf ⁴⁺ /Hf	$\text{Hf}^{4+} + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Hf}$	1.70
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$	- 1.662
Ti ²⁺ /Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}$	- 1.628
Zr ⁴⁺ /Zr	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Zr}$	- 1.529
SiF ₆ ²⁻ /Si, F ⁻	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Si} + 6\text{F}^-$	- 1.24
Yb ³⁺ /Yb ²⁺	$\text{Yb}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Yb}^{2+}$	- 1.21
TiF ₆ ²⁻ /Ti, F ⁻	$\text{TiF}_6^{2-} + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti} + 6\text{F}^-$	- 1.191
V ²⁺ /V	$\text{V}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{V}$	- 1.186
Mn ²⁺ /Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}$	- 1.180
Sm ³⁺ /Sm ²⁺	$\text{Sm}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Sm}^{2+}$	- 1.15
Nb ³⁺ /Nb	$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Nb}$	- 1.099
WO ₄ ²⁻ /W	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \longrightarrow \text{W} + 8\text{OH}^-$	- 1.05
PaO ²⁺ /Pa, H ₂ O	$\text{PaO}^{2+} + 4\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Pa} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 1.0
Po/H ₂ Po	$\text{Po} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{Po}$	> - 1.00
Se/Se ²⁻	$\text{Se} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Se}^{2-}$	-0.92
TiO ²⁺ /Ti	$\text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Ti} + \text{H}_2\text{O}$	- 0.882
H ₃ BO ₃ /B	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{aq}) + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0.8698
H ₃ BO ₃ /B	$\text{H}_3\text{BO}_3(\text{s}) + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	- 0.869
SiO ₂ /Si	$\text{SiO}_2 (\text{quartz}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0.857
Ta ₂ O ₃ /Ta	$\text{Ta}_2\text{O}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	- 0.812

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزازي

OH^-/H_2	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0.809
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}$	- 0.7628
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}(\text{Hg})$	$\text{Zn}^{2+} + \text{Hg} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{Hg})$	0.7627
Tl/Tl	$\text{TlI} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Tl} + \text{I}^-$	- 0.752
Cr^{3+}/Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}$	- 0.744
$\text{Te}/\text{H}_2\text{Te}(\text{aq})$	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{Te}(\text{aq})$	- 0.739
$\text{Te}/\text{H}_2\text{Te}(\text{g})$	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{Te}(\text{g})$	- 0.718
SbO_2^-/Sb	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	- 0.67
$\text{Ti}, \text{Br}/\text{Ti}, \text{Br}^-$	$\text{TiBr} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ti} + \text{Br}^-$	- 0.658
$\text{Nb}_2\text{O}_3/\text{Nb}$	$\text{Nb}_2\text{O}_3 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Nb} + 5\text{H}_2\text{O}$	- 0.644
$\text{U}^{+4}/\text{U}^{+3}$	$\text{U}^{+4} + \text{e}^- \longrightarrow \text{U}^{+3}$	- 0.607
As/AsH_3	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{AsH}_3(\text{g})$	- 0.607
$\text{TiCl}/\text{Ti}, \text{Cl}^-$	$\text{TiCl} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ti} + \text{Cl}^-$	- 0.5568
Ga^{3+}/Ga	$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Ga}$	- 0.529
Sb/SbH_3	$\text{Sb} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{SbH}_3$	- 0.510
$\text{H}_3\text{PO}_2/\text{P}$	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{P}(\text{white}) + 2\text{H}_2\text{O}$	- 0.508
$\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_3\text{PO}_2$	$\text{H}_3\text{PO}_3(\text{aq}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_3\text{PO}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$	- 0.499
S/S^{2-}	$\text{S} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{S}^{2-}$	- 0.447
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}$	- 0.4402
$\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$	$\text{Eu}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Eu}^{2+}$	- 0.429
$\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}^{2+}$	- 0.408
Cd^{2+}/Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}$	- 0.4029
$\text{Se}/\text{H}_2\text{Se}$	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{Se}(\text{aq})$	- 0.399
$\text{Ti}^{3+}, \text{Ti}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}^{2+}$	- 0.369
PbI_2/Pb	$\text{PbI}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb} + 2\text{I}^-$	- 0.365
$\text{Pb}, \text{PbSO}_4/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	- 0.3588
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}(\text{Hg})$	$\text{Cd}^{2+} + \text{Hg} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cd}(\text{Hg})$	- 0.3516
$\text{PbSO}_4/\text{Pb}(\text{Hg})$	$\text{PbSO}_4 + \text{Hg} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{Hg})$	- 0.3505
Ti^+/Ti	$\text{Ti}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ti}$	- 0.3363
Co^{2+}/Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Co}$	- 0.277
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ni}$	- 0.250
Mo^{3+}/Mo	$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Mo}$	- 0.20
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Sn}$	- 0.136

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزاري

Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pb}$	- 0.126
Ag, AgBr/Br ⁻	$\text{AgBr} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Br}^-$	- 0.0713
Ti ⁴⁺ , Ti ³⁺ /Pt	$\text{Ti}^{4+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$	- 0.04
D ⁺ /D ₂ , Pt	$\text{D}^+ + \bar{e} \longrightarrow 1/2\text{D}_2$	- 0.0034
H ⁺ /H ₂ , Pt	$\text{H}^+ + \bar{e} \longrightarrow 1/2\text{H}_2$	±0.000
Ge ²⁺ /Ge	$\text{Ge}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Ge}$	+ 0.01
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ /Pt	$\text{Sn}^{4+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$	+ 0.15
Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	$\text{Cu}^{2+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Cu}^+$	+ 0.153
Ag, AgCl/Cl ⁻	$\text{AgCl} + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0.2224
Hg, Hg ₂ Cl ₂ /Cl ⁻	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0.2678
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Cu}$	+ 0.337
Fe(CN) ₆ ⁴⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻ /Pt	$\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \bar{e} \longrightarrow \text{Fe(CN)}_6^{3-}$	+ 0.36
OH ⁻ /O ₂ , Pt	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{OH}^-$	+ 0.401
Cu ⁺ /Cu	$\text{Cu}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Cu}$	+ 0.521
I ⁻ /I ₂ , Pt	$\text{I}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{I}^-$	+ 0.5355
Te ⁴⁺ /Te	$\text{Te}^{4+} + 4\bar{e} \longrightarrow \text{Te}$	+ 0.56
MnO ₄ ⁻ , MnO ₄ ²⁻ /Pt	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-}$	+ 0.564
Rh ²⁺ /Rh	$\text{Rh}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Rh}$	+ 0.60
O/O ⁻	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	+ 0.68
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ /Pt	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+ 0.771
Hg ₂ ²⁺ /Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Hg}$	+ 0.788
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + \bar{e} \longrightarrow \text{Ag}$	+ 0.7991
Hg ²⁺ /Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Hg}$	+ 0.854
Hg ²⁺ , Hg ⁺ /Pt	$\text{Hg}^{2+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Hg}^+$	+ 0.91
N ⁵⁺ /N ²⁺	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} \longrightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 0.96
Pd ²⁺ /Pd	$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pd}$	+ 0.987
Br ⁻ /Br ₂ , Pt	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \longrightarrow 2\text{Br}^-$	+ 1.0652
Pt ²⁺ /Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Pt}$	+ 1.2
O/O ²⁻	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.229
Mn ²⁺ , H ⁺ /MnO ₂ , Pt	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.23
Tl ³⁺ , Tl/Pt	$\text{Tl}^{3+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Tl}^+$	+ 1.25
MnO ₂ /Mn ²⁺	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.28
Cr ³⁺ , Cr ₂ O ₇ ²⁻ , H ⁺ /Pt	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+ 1.33

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$\text{Cl}^-/\text{Cl}_2, \text{Pt}$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	+ 1.3595
$\text{Au}^{3+}, \text{Au}^+/\text{Pt}$	$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}^+$	+ 1.402
$\text{Pb}^{2+}, \text{H}^+/\text{PbO}_2, \text{Pt}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.455
$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	+ 1.47
Au^{3+}/Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Au}$	+ 1.498
$\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{MnO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 1.51
$\text{Mn}^{3+}, \text{Mn}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$	+ 1.51
$\text{Ce}^{4+}, \text{Ce}^{3+}/\text{Pt}$	$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$	+ 1.61
Cl^+/Cl	$2\text{HOCl} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 1.63
$\text{SO}_4^{2-}, \text{H}^+/\text{PbSO}_4, \text{PbO}_2, \text{Pb}$	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.682
Au^+/Au	$\text{Au}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Au}$	+ 1.691
$\text{O}^-/\text{O}^{2-}/\text{Pt}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1.776
$\text{Co}^{3+}, \text{Co}^{2+}/\text{Pt}$	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \longrightarrow \text{Co}^{2+}$	+ 1.808
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	+ 2.00
O/O^{2-}	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+ 2.07
$\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}$	$\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}^+(\text{aq})$	+ 2.2
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}, \text{Cl}^-$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Hg}(\text{L}) + 2\text{Cl}^-(\text{aq})$	+ 2.27
$\text{F}^-/\text{F}_2, \text{Pt}$	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{F}^-(\text{aq})$	+ 2.87

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مصدر الاختلافات في الجهود الكهربائية

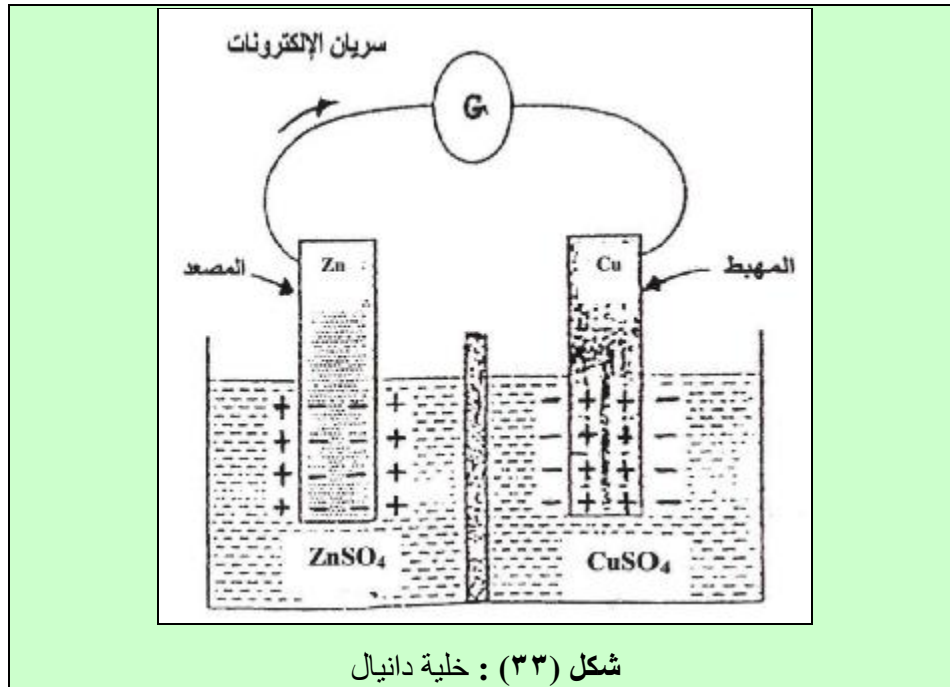
Origin of Potential Differences

تتصف عملية التآكل للفلزات بطبيعة الكهروكيميائية وتكون مصحوبة بفيض من الإلكترونات التي تسري من منطقة المصعد إلى منطقة المهبط، وهذا يتطلب اختلاف في الجهود الكهربائية، إما بين فلزين غير متشابهين أو بين منطقتين مختلفتين على سطح الفلز نفسه.

(أ) التآكل نتيجة اختلاف الفلزات : الفلزات غير المتشابهة

Dissimilar Metals

يمكن توضيح مصدر الاختلاف في الجهد الكهربائي بين الفلزات المختلفة بالإستناد إلى خلية دانيال (كمثال للتآكل الكهروكيميائي) الموضح مبدأ عملها بالشكل (٣٣).



شكل (٣٣) : خلية دانيال

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

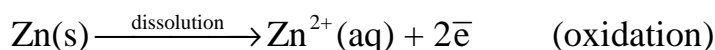
وتتألف خلية أو عمود دانيال من قضيب الخارصين مغمور في محلول من كبريتات الخارصين وشريط (قطب) من النحاس مغمور في محلول من كبريتات النحاس (ويوجد بينهما حاجز مسامي يسمح فقط بتبادل الأيونات) ويفصل المحلولان عامة بوضع أحدهما في وعاء مسامي والآخر في الأسطوانة المحيطة. ويمكن تمثيل الخلية بالصيغة الكيميائية :



وعند توصيل الدائرة الخارجية بين الخارصين (Zn) والنحاس (Cu) نجد مرور تيار كهربائي وحدوث تفاعل كهروكيميائي على سطح الأقطاب كما يلي :

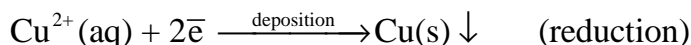
قطب الخارصين :

يتأكسد (يتآكل) قطب الخارصين :



قطب النحاس :

يحدث على سطحه اختزال أيونات النحاس :



الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزازي

ف عند المصعد (قطب الخارصين ذو الجهد الأكثر سالبة) تنتقل أيونات الخارصين إلى المحلول (يذوب أنود الخارصين ويتحول إلى أيونات Zn^{2+}) تاركة على قضيب الخارصين شحنة كهربائية سالبة مكافئة (وبمعنى آخر يتآكل قطب الخارصين ويتحول إلى أيونات).

و عند المهبط (قطب النحاس) يحدث اختزال لأيونات النحاس الموجودة في محلول أيونات النحاس، وتترسب أيونات النحاس وتتكون خلية تآكل (corrosion cell).

وتيار التآكل هو التيار المار في الدائرة الكهربائية وهو يكافيء معدل التآكل (corrosion rate) لقطب الخارصين.

والتفاعل الحادث في خلية دانيال تفاعل كهروكيميائي ويتبع قوانين فاراداي للتحليل الكهربائي وجميع تفاعلات التآكل تتبع نفس القوانين.

ويعمل كل قطب على توليد جهد كهربائي يمكن حسابه من معادلة نيرنست (Nernst). ويطلق على هذين الجهدين بجهدتي الدائرة المفتوحة للخلية، وهما جهدان عكوسيان (reversible) وإذا كان لتركيزي أيونات النحاس وأيونات الخارصين فاعلية مقدارها الوحدة عند درجة حرارة (25 °C) وضغط (1 atm = 101.325 kPa)، عندئذ يصبح هذان الجهدان للدائرة المفتوحة جهدين لقطبين معياريين وهما معطيان في السلسلة الكهروكيميائية. والجهد القياسي لقطب النحاس هو (0.337 V) ولقطب الخارصين (0.763 V -)، وهكذا تكون القوة الدافعة الكهربائية للخلية مساوية الفرق الجبري بين جهد المهبط وجهد المصعد :

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$E_{\text{cell}} = \underbrace{E_{\text{Cu}}^{\circ}}_{\text{cathode}} - \underbrace{E_{\text{Zn}}^{\circ}}_{\text{anode}}$$

$$E_{\text{cell}} = 0.337 - (-0.763)$$

$$E_{\text{cell}} = 1.1 \text{ V}$$

وتجدر الملاحظة حسب مصطلحات ستوكهولم إلى أن القطب الأيمن هو المهبط والقطب الأيسر هو المصعد، أي أن **جهد المصعد طرح جبرياً من جهد المهبط**. وعند إغلاق الدائرة الخارجية يبدأ التيار الكهربائي في السريان خلال الخلية، فالإلكترونات التي انطلقت عندما انتقلت أيونات الخارصين للسائل تتحرك عبر الموصل حتى تصل المهبط حيث تعترضها أيونات النحاس المترسبة، ويجري التيار الموجب (الشحنة الموجبة) خلال الخلية نفسها من المصعد إلى المهبط، حيث تكتمل الدائرة. ويتألف التيار داخل الخلية من أيونات موجبة تتحرك من المصعد إلى المهبط وأيونات سالبة تتحرك من المهبط إلى المصعد. وحسب الفرض المتبع هنا، فإن القوة الدافعة الكهربائية لخلية كهذه يكون موجبة إذا تحركت الإلكترونات في الدائرة الخارجية من اليسار إلى اليمين بفعل التفاعل الحاصل في الخلية.

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) التآكل نتيجة اختلاف منطقتين على نفس الفلز

تعتبر الاختلافات في الجهود الكهربائية التي يمكن أن تنشأ على مساحات مختلفة من سطح الفلز نفسه، أكثر تعقيداً في طبيعتها وتعتمد على عدة عوامل، ويمكن أن تعالج هذه العوامل على أنها عوامل داخلية أو أنها ذات طبيعة خارجية.

وتشمل العوامل الداخلية : التركيب الكيميائي، التركيب البلوري للفلز أو الشبكة.

ويمكن فصل العوامل الخارجية إلى مجموعتين :

- مجموعة عوامل تصاحب الفلز نفسه
- مجموعة عوامل تصاحب بيئة التآكل.

وتنتج عادة الاختلافات في الجهود الكهربائية المصاحبة للفلز عن إجهادات مختلفة تؤثر على سطح الفلز وعلى الغشاء الأكسيدي الواقعي (أو غشاء غازي ممتز على الفلز) والمتكون قبل التماس بين الفلز والإلكتروليت. وتكون الفلزات أو السبائك الواقعة تحت فعل الإجهادات المؤثرة أو المتخلفة دائماً أكثر مصعدية (أو أنودية anodic) من كونها في حالة تالدين كاملة.

ويعتبر الإلكتروليت نفسه مصدراً أساسياً لتباين الجهود، فكل فلز أو شبكة جهد كهربائي خاص بمحلولها، ويعتمد على :

- نوع الأيونات.
 - درجة تركيز الأيونات في المحلول.
- علاوة على ذلك فإن هناك عوامل إضافية تعتبر مصادر أخرى لاختلافات محلية في الجهود الكهربائية مثل :

الفصل السادس : السلسلة الكهروكيميائية وقابلية المعادن للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- التغيرات المحلية الحاصلة في تركيز الإلكتروليت.
- وجود غازات منحلة.
- وجود بعض عوامل تؤثر على ظاهرتي الإستقطاب.
- إزالة الإستقطاب لمنطقتي المصعد والمهبط الموزعة على سطح الفلز المتآكل.
- تكوين طبقات واقية أثناء عمليات التآكل.

وتوجد مصادر أخرى للإختلافات في الجهود الكهربية المحلية مثل :

- الإختلافات في درجة حرارة جسم المحلول الإليكتروليتي والتي تؤدي الى تكوين ميول حرارية.
- مقدار التهيج لبيئة التآكل والإضاءة التفاضلية لجزء من العينة الفلزية.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السابع أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السابع

أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

خلايا التآكل هي خلايا جلفانية تتكون بمجرد ملامسة السطح الفلزي للإليكتروليت بحيث تكون هناك مناطق على السطح الفلزي تتصرف كمناطق أنودية يذوب عندها الفلز ويتآكل، ومناطق أخرى كاثودية يحدث عندها أحد تفاعلات الإختزال، وبعبارة موجزة فإن خلايا التآكل هي خلايا كهربية تتكون أثناء عملية التآكل.

أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

توجد ثلاثة أنواع من خلايا التآكل التي تسبب التآكل :

(أ) الخلايا الجلفانية Galvanic Cells

(ب) خلايا التركيز Concentration Cells

(ج) الخلايا الإليكتروليتيّة Electrolytic Cells

أولاً : خلايا التآكل الجلفاني Galvanic Cells

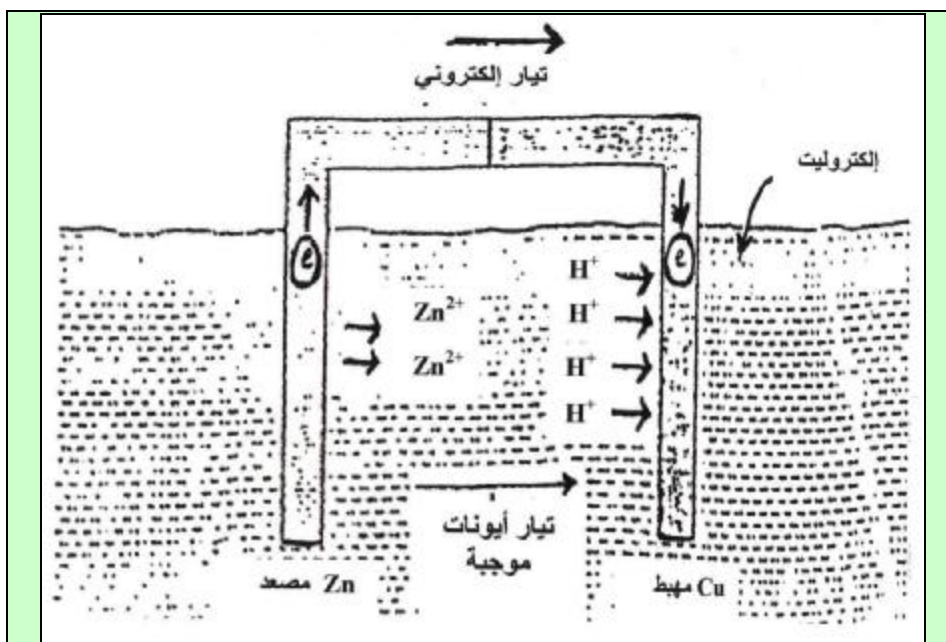
تتكون خلايا التآكل الجلفاني من اتصال معدنين مختلفين (Dissimilar Metals) أو معدن واحد يتكون من مقطعين مختلفين. ويحدث التآكل الجلفاني عند تعريض فلزين غير متشابهين لمحلول إلكتروليتي شريطة أن يكون الفلزان في وضع تلامس كهربائي مع بعضهما البعض (يكون التلامس من خلال أسلاك التوصيل). فالفلز الأقل مهبطية (less noble) (الأكثر سالبية) مثل الخارصين (Zn)، سينحل

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويكون مصعداً، بينما الفلز الأكثر مهبطية (الأكثر إيجابية) مثل النحاس (Cu)، يكون مهبطاً.

ويمكن أن يشمل التفاعل المهبطي إنبعاث هيدروجين أو امتصاص أكسجين، وهذا يعتمد على طبيعة محيط التآكل. ونتيجة للتفاعل المذكور يسري التيار الإلكتروني من المصعد (Zn) خلال الفلز إلى المهبط (Cu)، لكن الإلكترونات تلتقط هناك نتيجة اعتراض الأيونات الموجبة لها. ويتضح أيضاً أن تيار التآكل يتدفق على حساب فلز المصعد المتآكل، بينما يحمى فلز المهبط من تأثير التآكل.



شكل (٣٤) : ميكانيكية التآكل الجلفاني.

في المحلول الحامضي يقع التفاعل المهبطي بواسطة عمليات انبعاث الهيدروجين، بينما يقع التفاعل المهبطي بلطف في الوسط المتعادل أو القلوي بواسطة امتصاص الأكسجين.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن التعيين بطريقة وصفية أي فلز من الزوج الجلفاني المتآكل (سيصبح مصعداً) من السلسلة الكهروكيميائية، ففي هذه السلسلة نعين الجهود الكهربائية القياسية لبعض التراكيز المعنية لأيونات الفلزات دون وجود غشاء أكسيدي على سطوحها على الإطلاق.

وفي المجال التجريبي تكون معظم الفلزات مغطاة بغشاء أكسيدي، وهذا يعمل على إزاحة الجهد الكهربائي لمحاليل الفلزات لتأخذ قيمة أكثر إيجابية. وتظهر بعض الفلزات التي تشكل غشاء أكسيدياً واقعياً جداً على سطوحها جهداً كهربياً أكثر مهبطية من الجهد المبين من قاعدة السلسلة الكهروكيميائية.

مثال توضيحي

يكون الألومنيوم (Al) في الغالب أكثر مهبطية من الخارصين (Zn) رغم أن السلسلة الكهروكيميائية توضح أن الجهد الكهربائي المعطى له هو أكثر سالبية بمقدار كبير من جهد الخارصين كما يتضح من القيم التالية لجهود الإختزال القياسية :

$$(E_{Zn}^{\circ} = - 0.763 \text{ V}, E_{Al}^{\circ} = - 1.69 \text{ V})$$

والجدول التالي (جدول ٢) يوضح تفاعل الأكسدة والإختزال للقطبين في وجود غشاء أكسيدي وفي عدمه.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

جدول (٣)

خلية جلفانية مؤلفة من قطبي الخارصين والألومينيوم	
خلية تتألف من قطب الخارصين والألومينيوم مع عدم وجود أغشية أكسيدية على السطوح	خلية تتألف من قطب الخارصين والألومينيوم مع وجود غشاء أكسيدي على سطح الألومينيوم
$2 \times [Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(aq) + 3e^-]$ $3 \times [Zn^{2+}(aq) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)]$	$2 \times [Al^{3+}(aq) + 3e^- \longrightarrow Al(s)]$ $3 \times [Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(aq) + 2e^-]$
$2Al(s) + 3Zn^{2+}(aq) \longrightarrow 2Al^{3+}(aq) + 3Zn(s)$	$2Al^{3+}(aq) + 3Zn(s) \longrightarrow 2Al(s) + 3Zn^{2+}(aq)$

وجدير بالذكر أن الفلزات والسبائك التي تقع تحت مجموعة واحدة لا تختلف كثيراً في الجهود الكهربائية لمحاليلها ولا يوجد خطر في استعمالها متماسة مع بعضها بعضاً. وسيؤدي الوصل (coupling) لفلزين من مجموعتين مختلفتين إلى تآكل جلفاني، فالفلز الأقل مهبطية (الأكثر سالبية) والواقع بالقرب من الطرف المصعدي للسلسلة سيتآكل وكلما ابتعدت الفلزات عن بعضها في السلسلة كلما كان تأثير الهجوم للتآكل أكثر شدة.

ونرى مما تقدم أن السلسلة الجلفانية (جدول ٤) هي أكثر قيمة وفائدة من السلسلة الكهروكيميائية (جدول ٢ الفصل السادس) وأن التغيرات الصغيرة في البيئة تعمل على إزاحة الجهد الكهربائي في أي من الاتجاهين ويمكن تعيين اتجاه سريان التيار الكهربائي الجلفاني بواسطة فرق الجهد الكهربائي بين منطقتي المصعد والمهبط للدائرة المفتوحة.

وتعين خصائص الإستقطاب للقطبين مقدار التيار الجلفاني. وعلى كل حال تعمل القوة الدافعة للتآكل على إبقاء التغير في الطاقة الحرة للتفاعل العام للتآكل.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

جدول (٤)

الطرف المتآكل (مصعدية، أو الأقل مهبطية)	
مغنسيوم	Magnesium
سبائك الماغنسيوم	Magnesium alloys
خارصين	Zinc
ألومنيوم	Aluminium 2S
كادميوم	Cadmium
ألومنيوم	Aluminium 24S-T
فولاذ أو حديد	Steel or iron
حديد مطاوع	Cast iron
حديد - كروميوم (فعال)	13% Cr-iron (active)
نيكل - مقاوم	Ni-resist
كروميوم - فولاذ (فعال)	18% Cr - 8 % Ni steel (active)
كروميوم - نيكل - فولاذ (فعال) سبيكة هاستيلوي (فعال)	18%Cr - 8%Ni - 3% Mo Steel (active)
سبيكة هاستيلوي (فعال)	Hastelloy (active) (62% Bi, 18%Cr, 15%Mo)
لحام رصاص - قصدير	Lead -tin solders
رصاص	Lead
نيكل (فعال)	Nickel (active)
سبيكة إنكونيل (فعال)	Inconel (active) (80% Ni - 13% Cr - 7% Fe)
سبيكة هاستيلوي	Hastelloy A (60% Ni , 20% Mo, 20% Fe)
سبيكة هاستيلوي	Hastelloy B (65% Ni, 30% Mo, 5% Fe)
كلوريميت	Chorimet 2 (66% Ni, 32% Mo, 1% Fe)
سبيكة النحاس الأصفر	Brasses (Cu-Zn)
نحاس	Copper
سبيكة من النحاس والقصدير (البرونز)	Bronzes (Cu-Sn)
سبيكة نحاس - نيكل	Copper -Nickel alloys
مونيل	Monel
لحام فضة	Silver solder
نيكل (غير فعال)	Nickel (passive)
سبيكة إنكونيل (غير فعال)	Inconel (passive)
حديد - كروم (غير فعال)	13% Cr -iron (passive)
فولاذ - نيكل - كروم (غير فعال)	18% Cr - % Ni, Steel (passive)
سبيكة هاستيلوي (غير فعال)	Hastelloy C (passive)
كلوريميت (غير فعال)	Chlorimet 3 (62% Ni, 18 % Cr, 18% Mo... (passive)
فضة	Silver
تيتانيوم	Titanium
جرافيت	Graphite
ذهب	Gold
بلاتين	Platinum

الطرف المحمي (مهبطي - الأكثر مهبطية).

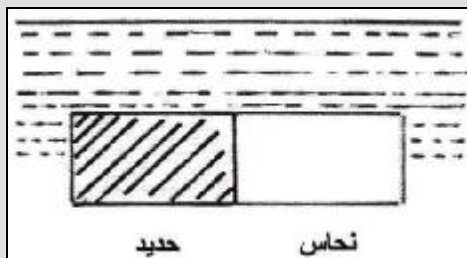
الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

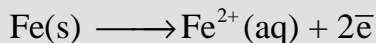
خلايا تأكل مكونة من فلزات غير متماثلة

يتكون هذا النوع من الخلايا عندما يتواجد فلزان مختلفين في حالة تلامس ومغمورين في محلول إلكتروليتي. ويقصد بفلزين مختلفين أي فلزين مختلفي المواقع في السلسلة الكهروكيميائية، وعلى هذا الأساس يكون أحدهما سابق في السلسلة الكهروكيميائية والآخر لاحق له. ويكون الفلز السابق أشد نشاطاً وأكثر ميلاً للتآين ولذلك يتصرف كأنود، بينما يكون الفلز اللاحق أقل نشاطاً وأقل ميلاً للتآين ولذلك يتصرف ككاثود ويحدث عنده أحد التفاعلين : إما تصاعد للهيدروجين أو امتصاص للأكسجين وذلك حسب طبيعة الوسط الآكل أهو قاعدي أم متعادل أم حامضي، ويمكن تمثيل هذا النوع من الخلايا بالرسم الموضح بالشكل (٣٥):



شكل (٣٥)

فعد الأنود يحدث ذوبان للحديد وفقاً للمعادلة التالية :

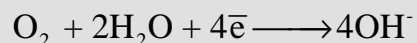


الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

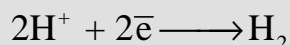
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أما عند الكاثود النحاسي فيحدث إما :

امتصاص للأكسجين :

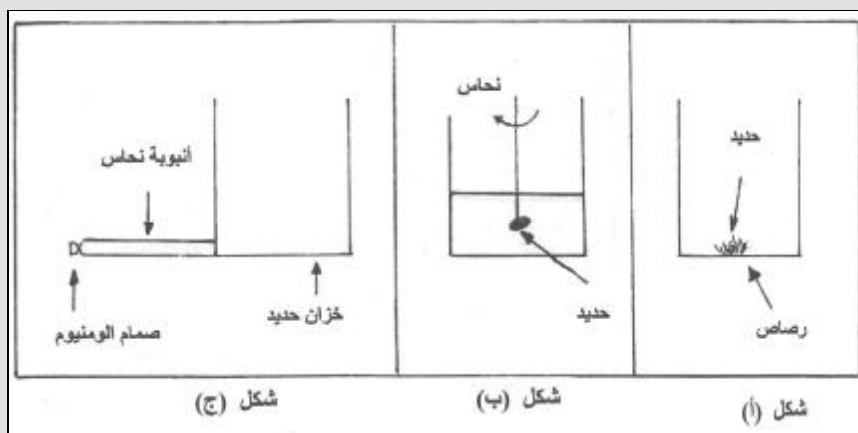


أو تساعد للهيدروجين :



وذلك تبعاً للأس الهيدروجيني (pH) للإلكتروليت.

ويحدث تآكل الفلزات الغير متماثلة في الحياة العملية وذلك عندما تتعرض فلزات متماثلات في حالة تلامس لفعل إلكتروليت، ولذلك يراعى في تصميم الأجهزة والمعدات وجود فلزين غير متماثلين في حالة تلامس وخاصة إذا كان هناك احتمال تعرضها لفعل إلكتروليت كما في حالة الأمثلة (شكل أ، ب، ج) التي توضحها الأشكال (أ، ب، ج) بالشكل (٣٦) التالية.

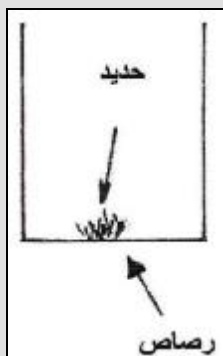


شكل (٣٦)

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

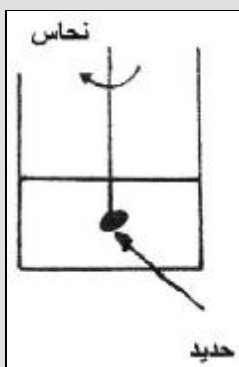
الشكل (٣٦ أ) :



شكل (٣٦ أ)

يمثل خزاناً من الحديد به ثقب، فمن الخطأ سد هذا الثقب بفلز مثل الرصاص (Pb) أو القصدير (Sn)، فهذه الفلزات لاحقة بالحديد في السلسلة الكهروكيميائية ويتبع ذلك تكون خلية تآكل يكون الأنود فيها هو خزان الحديد الذي سوف يتآكل مؤدياً إلى تداخل أيونات الحديد الناتجة من التآكل مع محتويات الخزان مما قد يفقدها قيمتها على الإطلاق ولذلك يجب إجراء سد هذا الثقب عن طريق اللحام الكهربائي بفلز الحديد.

الشكل (٣٦ ب) :



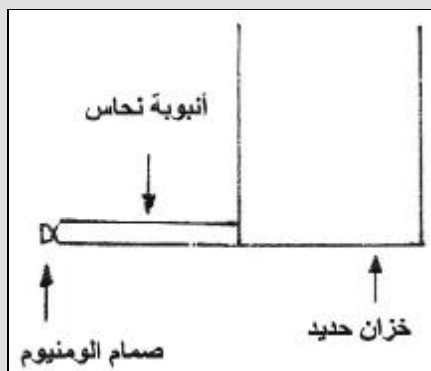
شكل (٣٦ ب)

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

يمثل مقلب محوره من النحاس ومروحته من الحديد وهذا التصميم أيضاً ليس بالتصميم الجيد إذ أن هذا المقلب بمجرد ملامسته لمحلول إلكتروليتي فإنه سوف تتكون خلية تآكل يكون أنودها المروحة الحديدية التي تأخذ في التآكل مما يؤدي الى تناقص قوتها، ويكون تصحيح هذا الوضع عن طريق صنع كل من المروحة والعمود من نفس الفلز.

الشكل (٣٦ ج) :



شكل (٣٦ ج)

يمثل أنبوبة من النحاس مركب عليها صمام من الألمنيوم متصل بخزان من الحديد، وهو تصميم سيء من حيث اختيار مواد الإنشاء والتشييد :

§ فعند تلامس الألمنيوم (Al) مع النحاس (Cu) تتكون خلية تآكل ينتج عنها تآكل الصمام "الألمنيوم"

§ وعند ملتي الأنبوبة النحاسية (Cu) مع الخزان الحديد (Fe) تتكون خلية تآكل أخرى ينشأ عنها تآكل الخزان نفسه، ولتفادي هذا التآكل يجب أن تكون المجموعة كلها مصنوعة من فلز واحد إن أمكن أو مصنوعة من فلزات متقاربة إلى حد كبير في السلسلة الكهروكيميائية.

ويمكن لخلايا التآكل المتكونة من فلزات غير متماثلة أن تتكون موضعياً إذا كان الجسم الفلزي عبارة عن سبيكة مكونة من فلزين أو أكثر فإننا نجد أن السطح يتحول الى عدد لانهائي من خلايا التآكل بمجرد غمره في محلول إلكتروليتي.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال توضيحي

عند غمر سبيكة من النحاس الأصفر (سبيكة مؤلفة من النحاس والخرصين) في محلول إلكتروليتي يتحول السطح إلى عدد لانهائي من خلايا التآكل تمثل ذرات الخارصين الأنود وتذوب بينما تمثل ذرات النحاس الكاثود وتحدث عندها تفاعلات الإختزال.

ومن ناحية أخرى نجد أن الحراريات مقاومة للتآكل وتملك أيضاً خواص جيدة في درجات الحرارة المرتفعة، ويمكن كذلك أن تكون عالية المتانة والصلادة ولكنها بصفة عامة هشّة ولها قيمة منخفضة لمتانة الشد، وهي شديدة الهشاشة في مجابهة الصدمات.

على ضوء ما تقدم فإن المواد غير الفلزية تستخدم أساساً للتحكم في التآكل فقط على صورة تغطيات وتبطينات.

وكثيراً ما يفهم أن الفولاذ الغير قابل للصدأ (stainless steel) مقاوم تماماً للتآكل ولعل ذلك بسبب تسميته – وعليه يمكن استخدامه في جميع الأحوال ولكافة الأغراض والتطبيقات، ولكن يجب أن يكون معلوماً أن الفولاذ الغير قابل للصدأ هو اسم عريض لقطاع ضخم من عدة سبائك للحديد والتي تتضمن في تركيبها فلز الكروم.

ويساعد تواجد فلز الكروم في الفولاذ على مقاومة هذه السبائك لفعل الأحماض المؤكسدة مثل حامض النيتريك (HNO_3).

§ إن هذا الفولاذ يكون أقل مقاومة للوسط الذي يحتوي على أيونات الكلوريدات (Cl^- ions) وأكثر استعداداً للتآكل التشققي في المناطق المجهدة عند الفولاذ الخالي – أي الخالي من الكروم – والمحتوي على نسبة منخفضة من الكربون.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

§ مقاومة الفولاذ الغير قابل للصدأ لعملية التآكل تعتمد أساساً على قابليته لاكتساب صفة السلبية، وبالتالي يكون أيضاً أكثر استعداداً لتآكل الفجوات، وتآكل الثقوب والنقر على الفولاذ الخالي.

مما سبق يتضح أن استخدام الفولاذ الغير قابل للصدأ - اعتماداً فقط على تسميته - دون دراية بخواصه التآكلية الفعلية قد يقودنا الى العديد من الأخطاء الجسيمة.

§ ومن سوء الفهم للفولاذ الذي لا يصدأ أنه من المعتقد والشائع أنه طالما أن الفولاذ الغير قابل للصدأ غير مغناطيسي فلا بد أن يكون والحالة هذه ذا مقاومة عالية للتآكل عن السبائك المغناطيسية.

وعموماً فإن بعض الفلزات تؤدي عملها بصورة أفضل تحت ظروف معينة عن الفلزات الأخرى، وهذا يعني أنه يجب اختبار الفلز أو السبيكة وفقاً لظروف التشغيل وأيضاً خواصها التآكلية.

§ ومما سبق فإن الفولاذ الغير قابل للصدأ يقاوم تأثير محاليل الأحماض المؤكسدة مثل حامض النيتريك، بينما نجد أن النيكل (Ni) وسبائكه جيدة التحمل لتأثير المحاليل القلوية مثل محاليل الصودا الكاوية (NaOH).

§ أما سبيكة المونيل فإنها تقاوم التآكل بفعل حامض الهيدروكلوريك (HCl) والمعروف بشدة مهاجمته للكثير من المواد المعروفة بمقاومتها للتآكل مثل الزجاج.

§ ويعتبر الرصاص (Pb) من الفلزات المقاومة لتأثير حامض الكبريتيك (H_2SO_4) المخفف إذا كان الحامض راکداً أو ساكناً، ولكنه سرعان ما يتأثر بفعل الحامض إذا كانت هناك حركة لمحلول الحامض أو الفلز نفسه داخل الحامض أو في ملامسته.

§ ويمتاز الألومنيوم (Al) بمقاومته الجيدة للأحوال والتأثيرات الجوية المختلفة.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

§ ويستخدم القصدير (Sn) كأوعية أو أنابيب لحفظ الماء المقطر النقي جداً والمستخدم في قياسات التوصيل الكهربائي – ذلك أنه في هذه الظروف يكون خاملاً تماماً.

§ ويمكن استعمال الفولاذ العادي في حفظ حامض الكبريتيك المركز إلا أن المخفف منه والمشبع بالهواء يتفاعل مع الفولاذ بسهولة.

§ ويمكن الاستفادة من فلز التيتانيوم (Ti) في مقاومة المحاليل المؤكسدة القوية الساخنة. وربما كان فلز التيتانيوم من أحسن الفلزات مقاومة لمعظم الأحماض في جميع التراكيز وجميع درجات الحرارة وبما أن خاصيته هذه توازي إلى حد ما خاصية الزجاج في مقاومته للتآكل فإن التيتانيوم يستخدم كمادة مبطنّة للأوعية بدل الزجاج، إلا أن فلز التيتانيوم يتأثر بحامض الهيدروكلوريك (HCl) والمحاليل القلوية المركزة.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

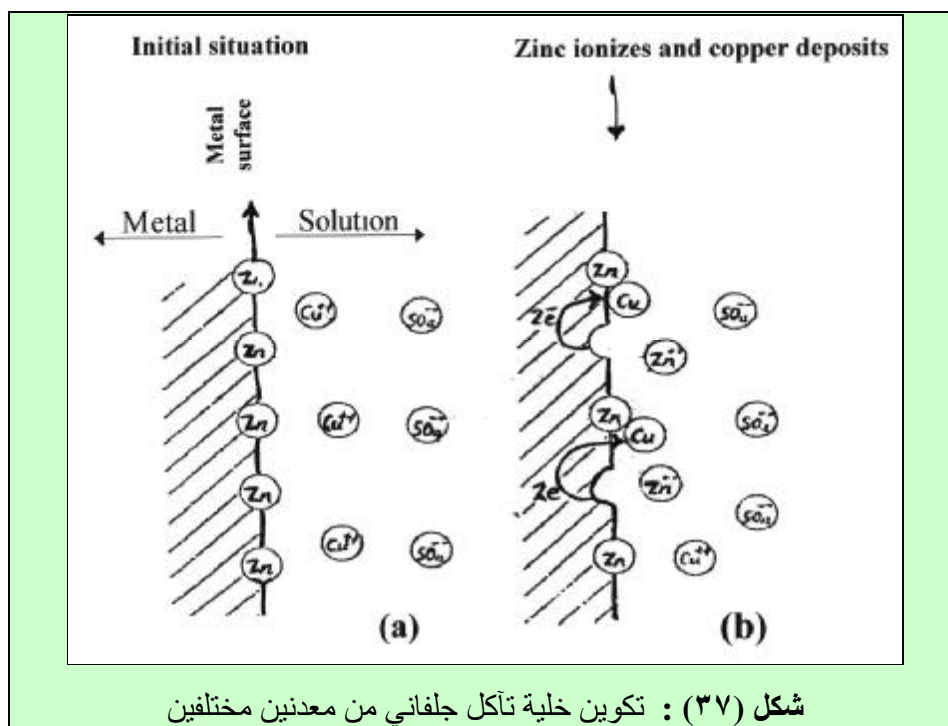
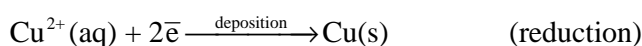
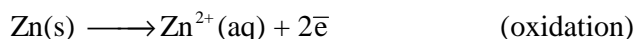
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أمثلة توضيحية للتآكل الجلفاني الناتج من معدنين مختلفين

Dissimilar Metal Corrosion

مثال توضيحي (١)

إذا وجدت عينة تتكون من معدنين مختلفين مثل الخارصين والنحاس (النحاس يمكن أن يتواجد على هيئة شوائب في فلز الخارصين) ومغمورين في محلول حامضي (acid solution)، ونتيجة للإختلاف في الجهد الكهربائي لكل من النحاس والخارصين تتكون خلية جلفانية (galvanic cell)، وينتج تيار كهربائي بين الخارصين (أنود) والنحاس (كاثود) وتحدث التفاعلات التالية عند كل من الأنود والكاثود :



الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وفي مثل هذه الخلية الجلفانية نجد أن سرعة التآكل وقوة التيار المار في الخلية تعتمد على العوامل التالية :

أ) فوق جهد الهيدروجين للكاثود (النحاس) Hydrogen Overvoltage
 إن فوق جهد الهيدروجين (Hydrogen Overvoltage) للكاثود كلما كان منخفضاً يقابله زيادة في سرعة التآكل لأن اختزال أيون الهيدروجين على أي فلز تعتمد على العلاقة التالية :

$$E_H = - 0.0591 \log [H^+] + \eta_{H_2}$$

حيث η_{H_2} : فوق جهد الهيدروجين.

ب) كلما كان جهد المصعد (الأنود) أكثر سالبية كلما ازدادت سرعة التآكل.
 ج) كلما كانت المقاومة بين الأنود والكاثود صغيرة كلما ازدادت سرعة التآكل.

مثال توضيحي (٢)

يمكن توضيح التآكل الناتج من معدنين مختلفين بالمثال التالي :

خلية تتكون من معدن وعليه طلاء زنك (Zinc Plate) ومغمور في زيادة من محلول كبريتات النحاس. وطبقاً للسلسلة الكهروكيميائية نجد أن جهد الخارصين ($E_{Zn}^{\circ} = - 0.763 \text{ V}$) أكثر سالبية بالمقارنة بالنحاس ($E_{Cu}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}$). ولذلك نجد أن الخارصين يبدأ في التأين (التآكل) ويتحول إلى أيونات في محلول كبريتات النحاس، ونتيجة لذلك نجد أن أيونات النحاس تختزل ($Cu^{2+}(aq) + 2e^- \xrightarrow{\text{deposition}} Cu(s)$) وتتحول إلى فلز النحاس على سطح الخارصين المتوفر، وتستمر عملية ذوبان ذرات

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الخارصين $(\text{Zn(s)} \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-)$ وتحولها الى أيونات، وأيونات النحاس تختزل وتترسب $(\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \xrightarrow{\text{deposition}} \text{Cu(s)})$ بجوار ذرات الخارصين، وعلى هذا تتكون خلايا تآكل على سطح الخارصين ويتآكل الخارصين ويتحول الى كبريتات خارصين ويترسب النحاس. ويقال إن الخارصين أصبح أنوداً للنحاس في محلول كبريتات النحاس.

وعلى هذا النوع من التآكل يمكن القول :

ليس من الحكمة أن يسمح بتلامس بين معدن ومحلول لمعدن آخر يكون جهده القطبي أكثر إيجابية بالمقارنة بالمعدن الملامس للمحلول).

وعلى هذه القاعدة نجد أنه :

§ لا يصلح حفظ كبريتات النحاس في إناء مصنوع من الخارصين أو الصلب (لماذا؟) ولكن يمكن حفظهما في إناء مصنوع من النحاس. ولبيان السبب في ذلك دعنا نلقي نظرة على جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.763 \text{ V} , E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V})$$

(أنظر الأشكال ٣٨، ٣٩ : أثر محلول النحاس على قضيب الخارصين الصلب.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

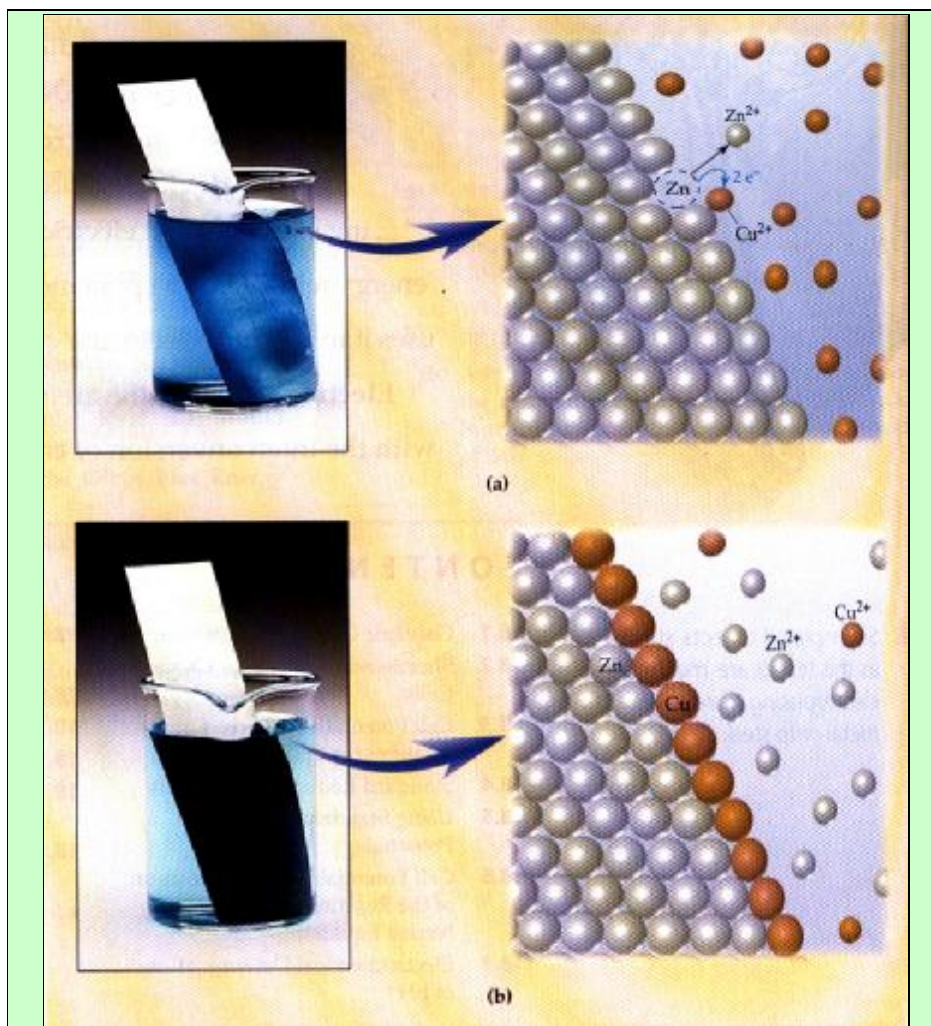


Fig. 38 :

- a) A strip of zinc metal is immersed in an aqueous copper sulfate solution. The redox reaction takes place at the metal-solution interface and directly transfers two electrons from Zn atoms to Cu^{2+} ions.
- b) As time passes, a dark colored deposit of copper metal appears on the zinc, and the blue color due to $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ fades from the

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

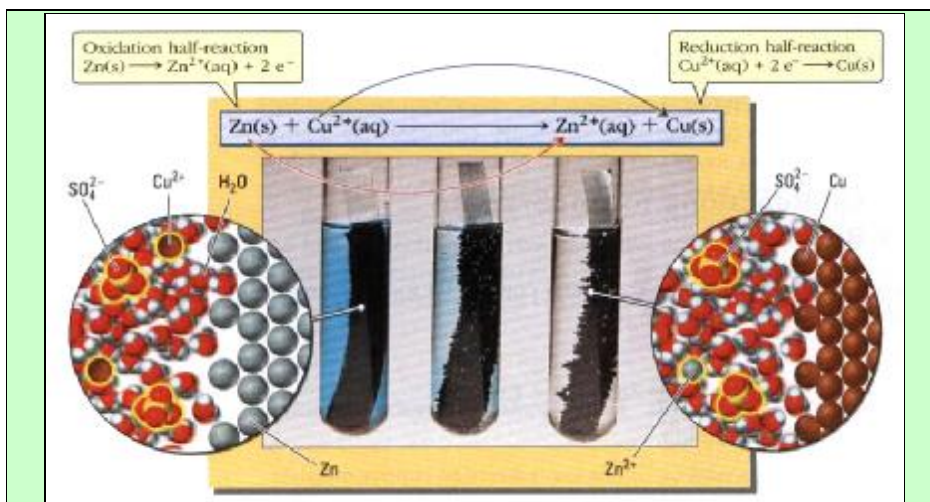


Fig. 39 : An oxidation-reduction. A strip of zinc is placed in a solution of copper (II) sulfate (left). The zinc reacts with the copper (II) ions to produce copper metal (the brown-colored deposit on the zinc strip) and zinc ions in solution.

$$\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}$$

As copper metal accumulates on the zinc strip, the blue color due to the aqueous copper ions gradually fades (middle and right) as Cu^{2+} ions are reduced to metallic copper. The zinc ions in aqueous solution are colorless.

من الجهود السابقة، وبسبب أن جهد الخارصين (الوعاء الحاوي) أكثر سالبية من أيونات المعدن (Cu^{2+}) فإن الخارصين سيتآكل ويقابله اختزال لأيونات النحاس. وهذا يعني تلوث المحلول بأيونات الخارصين.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

§ وكذلك لا يمكن حفظ نترات الفضة (AgNO_3) في إناء مصنوع من النحاس (لماذا؟).

وللإجابة على هذا السؤال سنستعرض جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Cu}}^{\circ} = + 0.337 \text{ V}, E_{\text{Ag}}^{\circ} = + 0.799 \text{ V})$$

ومنه فإن أيونات الفضة سوف تختزل وتترسب الفضة على سطح النحاس ($\text{Ag}^+(\text{aq}) + \bar{e} \xrightarrow{\text{deposition}} \text{Ag}(\text{s})$)، ومن الناحية الأخرى يذوب فلز النحاس ويتحول إلى أيونات نحاس (Cu^{2+})

$$(\text{Cu}(\text{s}) \longrightarrow \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\bar{e})$$

ويصبح محلول نترات الفضة ملوثاً بأيونات النحاس.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

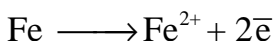
(۲) وجود الشوائب (presence of impurities)

وجود شوائب مثل الأكاسيد (oxides) والكبريتيدات (sulphides) تؤدي إلى تكوين خلية جلفانية محلية (local galvanic cell).

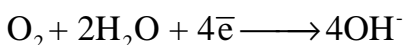
مثال توضيحي

إذا كان لديك قطعة من الحديد، وقد تم تكوين أكسيد على سطحها بتسخينها في الهواء. فإذا حدث لهذا الأكسيد كسر (crack) تحت أي ظروف في أي منطقة وكانت العينة معرضة لمحلول من كلوريد الصوديوم (NaCl) المحتوي على (O₂)، فتكون النتيجة تكوين خلية جلفانية محلية وينتج تيار بين الأكسيد (كاثود) ومعدن الحديد (أنود) كما هو موضح بالمعادلات التالية:

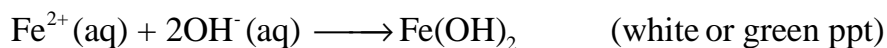
at anode :



at cathode :



ثم يتكون راسب من هيدروكسيد الحديدوز في منطقة الأنود ويتحول إلى الأكسيد في وجود وفرة من الأكسجين كما هو موضح بالمعادلات التالية :



الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(٣) التأثير الحراري على المعدن

إذا تمت معالجة أي معدن أو سبيكة حرارياً عند نقط مختلفة من المعدن فيمكن أن يؤدي هذا إلى فرق في الجهد بين أي نقطتين على المعدن ومن ثم تكوين خلايا جلفانية محلية عند تعرض المعدن لأي إلكتروليت أو للهواء الجوي.

مثال توضيحي :

الصلب المحتوي على (18 % Cr) و (8 % Ni) والمعروف بأن الصلب لا يصدأ، ولكن إذا ما تم تسخين هذه السبيكة إلى درجة حرارة (700 °C) كما يحدث غالباً في عمليات اللحام فإن الكروم الموجود على الحدود البلورية يميل إلى الانفصال على صورة كربيد، تاركاً تكون شبكي ضعيف لذلك تصبح السبيكة معرضة للتآكل، ووجد أن السبب الرئيسي لهذا هو أن جزيئات كربيد الكروم (Cr_3C_2 or Cr_7C_3) تعمل كمناطق مهبطية (كاثود) ذات كفاءة عالية.

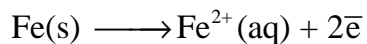
(٤) التأثير الكيميائي على المعدن

إذا تم وضع قطعة من الحديد في حمض كبريتيك مخفف (H_2SO_4) فإن الاختلاف الموضعي للخواص الكيميائية والفيزيائية لقطعة الحديد وما حولها يؤدي إلى تكوين مساحات مصعدية (أنودية) وأخرى مهبطية (كاثودية) على نفس قطعة الحديد، وفي النهاية تتآكل قطعة الحديد وتتلاشى من المحلول وتكون التفاعلات على سطح المعدن كما يلي :

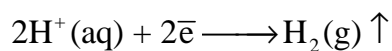
الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

at anodes :



at cathodes :



ومعنى هذا، أن الحديد يتآكل ويتحول الى أيونات حديدوز (Fe^{2+}) ويتصاعد غاز الهيدروجين. وإذا تم تبخير المحلول الناتج نجد ترسيب بلورات من كبريتات الحديدوز (FeSO_4).

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : التآكل التركيزي للخلية (خلايا التركيز)

يحدث التآكل التركيزي للخلية بسبب التأثير الإلكتروليتي على سطح الفلز حينما يتعرض لمحلول إلكتروليتي :

- ذي تراكيز مختلفة
- أو ذي تهوية متباينة.

وتنتج الاختلافات المحلية في تركيز أيونات الفلز عن الاختلافات المحلية في :

- درجة الحرارة.
- التهوية (المزج بالهواء) غير الكافية.
- الانتشار البطيء لأيونات الفلز الناتجة عن عملية التآكل.

ويتواجد الاختلاف في جهود المحلول عندما تتعرض منطقتان أو أكثر من سطح الفلز لبيئة تآكل ذات تراكيز مختلفة لأيونات الفلز.

١) خلايا التآكل الناتج من الاختلاف في تركيز الأكسجين (خلايا

التهوية التفاضلية) : Differential Oxygen Concentration

تعتبر التهوية التفاضلية من أهم أنواع التآكل التركيزي للخلية. وتحدث التهوية التفاضلية عندما يتعرض جزء ما من الفلز لهواء متباين (متفاوت) التركيز عن الأجزاء الأخرى (إمداد غير منتظم للأكسجين على سطح المعدن الواحد). وهذا يسبب اختلافاً في الجهود الكهربائية بين المناطق المهواة.

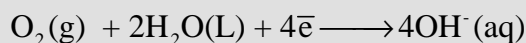
الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وقد أصبحت هناك حقيقة تجريبية تقول :

(إن المناطق الواقعة على سطح الفلز حيث يكون تركيز الأكسجين منخفضاً هي مناطق مصعدية (تتآكل)، والمناطق ذات التركيز العالي للأكسجين هي مناطق مهبطية (يحصل على سطحها اختزال أكسجين). ومن هنا نجد أن التهوية التفاضلية لسطح الفلز تسبب تياراً كهربياً يسمى تيار التهوية التفاضلية (current of differential aeration) .

إذا اختلف تركيز الأكسجين في منطقة على سطح المعدن عن منطقة أخرى نجد اختلاف الجهد بين هاتين المنطقتين، وهذا يؤدي الى تكوين خلايا تركيز (concentration cells) ويكون الكاثود هو القطب الموجود في المنطقة الغنية بالأكسجين ويكون الأنود هو القطب الموجود في المنطقة الأقل تركيزاً في الأكسجين. ويتكون قطب أكسجين (oxygen electrode) على سطح المعدن وتفاعل اختزاله يعطى من المعادلة التالية :



$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} - \frac{0.0591}{4} \log \frac{[\text{OH}^-]^4}{P_{\text{O}_2}}$$

$$E_{\text{O}} = E_{\text{O}}^{\circ} - \frac{0.0591}{4} \log [\text{OH}^-]^4 - \frac{0.0591}{4} \log \frac{1}{P_{\text{O}_2}}$$

$$E_{\text{O}} = 0.401 - \frac{0.0591}{4} \log [\text{OH}^-]^4 + \frac{0.0591}{4} \log P_{\text{O}_2}$$

حيث (P_{O_2}) الضغط الجزئي للأكسجين المتزن مع الأكسجين الذائب في المحلول الإليكتروليتي.

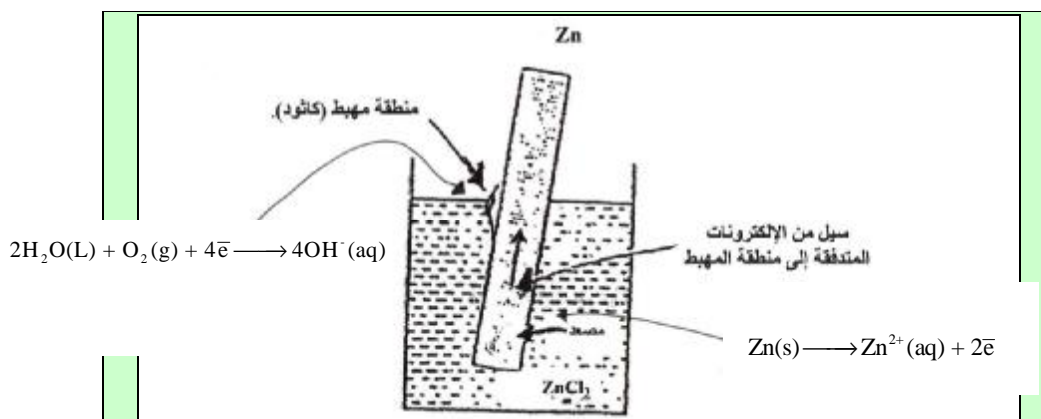
الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وتعزل التهوية التفاضلية عملية التآكل للفلزات المغمورة جزئياً في محلول ينخفض فقط عن خط الماء.

مثال توضيحي (١)

إذا غمرت قطعة من فلز ما (مثل الخارصين) جزئياً في محلول مخفف من ملح كلوريد الخارصين ($ZnCl_2$) ولم يهوى المحلول (شكل ٤٠)، فإن الأجزاء الواقعة فوق (وبالقرب من) خط الماء تنهوى بشدة بسبب التركيز الزائد للأكسجين في هذه المنطقة، وهكذا تصبح هذه الأجزاء مهبطية، أما الأجزاء المغمورة لأعماق أكبر فإنها بالطبع تقع تحت فعل تركيز أقل من الأكسجين وعندئذ تصبح مصعدية



شكل (٤٠) : تأثير التهوية التفاضلية الناتج من الغمر الجزئي للفلز

من هنا نجد أن اختلافاً في الجهود الكهربائية قد نتج مما يسبب سريان تيار كهربائي بين منطقتين مختلفتين في التهوية، فينحل الخارصين على المناطق المصعدية، ويعمل الأكسجين على شد الإلكترونات نحو المناطق المهبطية من أجل تكوين أيونات هيدروكسيد. وهكذا تغلق الدائرة الكهربائية عن طريق هجرة الأيونات خلال الإلكتروليت وتتدفق الإلكترونات خلال الفلز من

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

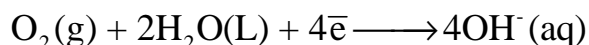
المصعد الى المهبط. ويعتمد مقدار التيار الكهربائي الناتج عن هذا النوع من التآكل على كمية الأكسجين الموجودة التي لا تنفذ تماماً.

مثال توضيحي (٢)

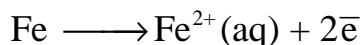
بوضع قطبين من الحديد في محلول كلوريد بوتاسيوم ثم توصيل القطبين بأميتر بواسطة سلك (wire) (شكل ٤١) وتقسيم الحوض بين القطبين بواسطة حاجز مسامي ووضع أنبوبتين متصلتين بمصدر واحد من الأكسجين، ووضع مفتاح ثلاثي عند نقطة اتصالهما يسمح بمرور الأكسجين في إحدى الأنبوبتين بجهة واحدة من الحوض وجد الآتي :

(١) عند امرار تيارات من الأكسجين في كلا الجزئين فإن الأميتر لا يتأثر ولا يوجد دليل على مرور تيار.

(٢) عند مرور الأكسجين في الجزء (أ) يتحول الحديد الى مهبط ويتم اختزال الأكسجين على قطب الحديد الموجود في هذا الجزء وهو تيار التآكل (corrosion current) :



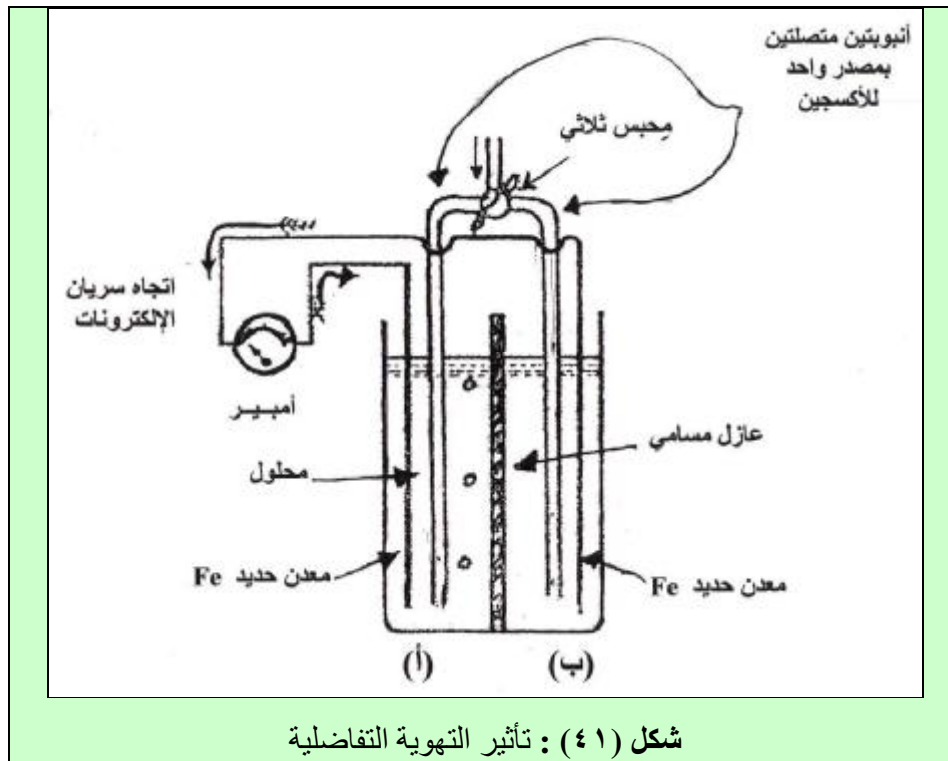
ويتحول قطب الحديد في الجزء (ب) إلى أنود ويذوب المعدن :



الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ج) عند مرور التيار في الجزء (ب) يتحول قطب الحديد في هذا الجزء إلى مهبط ، وبإيقاف مرور الأكسجين في الجزء (أ) يتحول الحديد فيه إلى أنود. وعند إعادة التجربة باستعمال الخارصين بدلاً من الحديد نحصل على نفس النتائج.



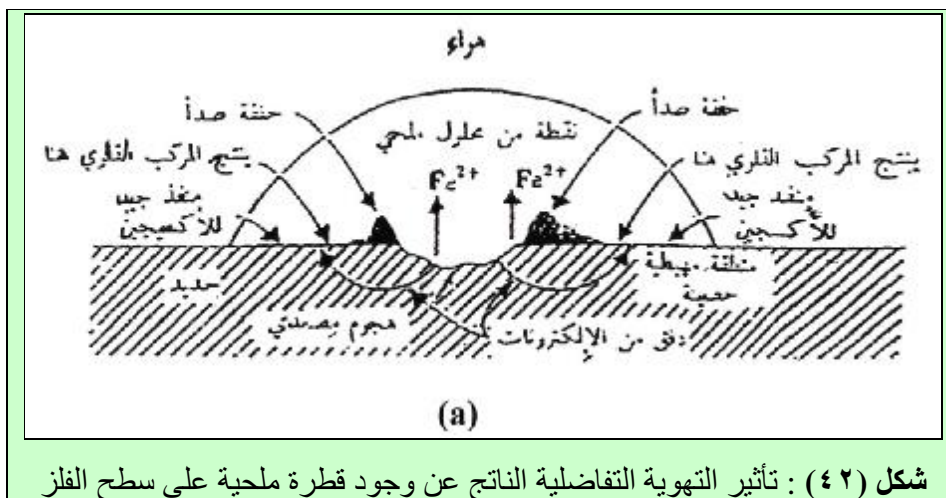
الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال توضيحي (٣) :

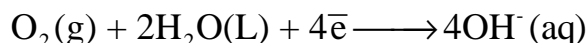
تآكل القطرة Corrosion by Drops

يتعرض الحديد للتآكل بفعل قطرات من الماء أو قطرات من محلول ملحي (شكل ٤٢)، فالمناطق المغطاة بالقطرات تنحصر عن منفذ الأكسجين وتصبح مصعدية بالنسبة للمناطق المعرضة بحرية للهواء.



شكل (٤٢) : تأثير التهوية التفاضلية الناتج عن وجود قطرة ملحية على سطح الفلز

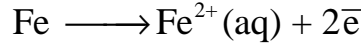
ينتج هذا النوع من التآكل نتيجة للاختلاف في تركيز الأكسجين في المناطق المختلفة لقطرة من كلوريد البوتاسيوم (KCl) على سطح شريحة من الحديد الصلب، ونجد أن التآكل يحدث عند مركز القطرة، وهذا يحدث نتيجة اختلاف تركيز الأكسجين في المناطق المختلفة للقطرة. فنجد في الأجزاء الخارجية للقطرة يكون تركيز الأكسجين أكثر وتصبح هذه المناطق مهبطاً (كاثوداً) ويتم اختزال الأكسجين كما يلي :



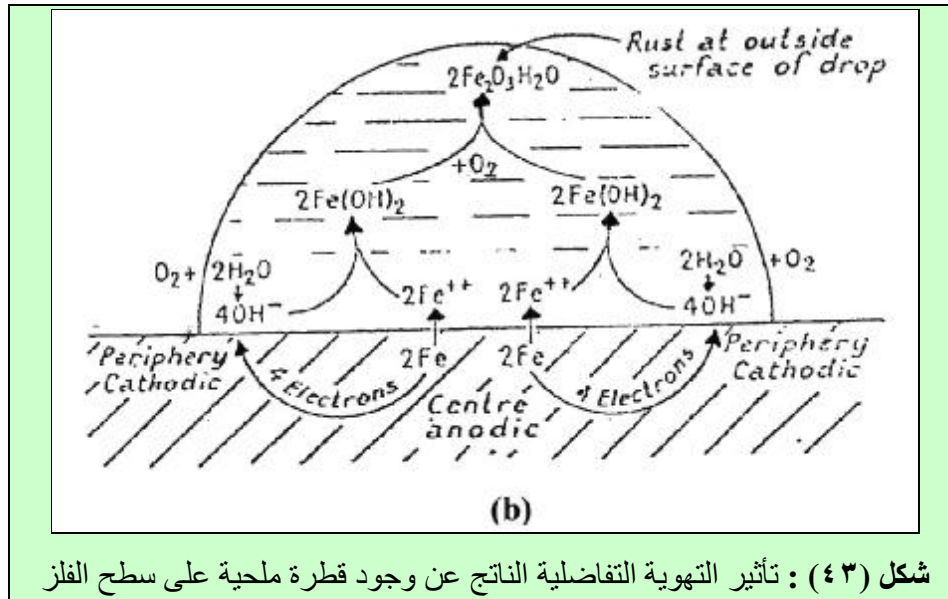
الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وفي مركز القطرة يكون تركيز الأكسجين أقل وعلى هذا تكون هذه المنطقة دائماً مصعداً (أنوداً) ويذوب المعدن ويتآكل :

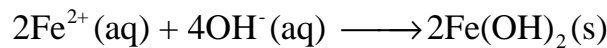


ونتيجة لهذا الاختلاف في تركيز الأكسجين في المناطق الخارجية (كاثود) ووسط القطرة (أنود) ينشأ تيار كهربائي بين مركز القطرة (أنود) والأجزاء الخارجية (كاثود) كما في الشكل (٤٣).

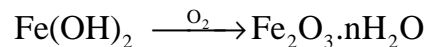


شكل (٤٣) : تأثير التهوية التفاضلية الناتج عن وجود قطرة ملحية على سطح الفلز

وتتفاعل نواتج الأنود والكاثود ويتكون هيدروكسيد الحديدوز :



وفي وجود زيادة من الأكسجين يتحول الهيدروكسيد إلى أكسيد الحديد (rust) :



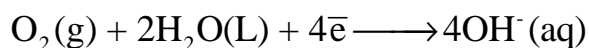
الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال توضيحي (٤) :

تآكل ألواح المعادن الرأسية Corrosion of Vertical Sheets

تتعرض ألواح الصلب الرأسية المغموسة جزئياً في محلول كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم أو الكبريتات لنفس ظاهرة القطرة تقريباً فنجد المنطقة الواقعة عند خط الماء (على السطح) حيث أن الأكسجين متجدد ومتوفر تصبح كاثوداً وتبقى محصنة ولديها المناعة من التآكل ويتم اختزال (O_2) على سطح المعدن في هذه المنطقة :



ونجد أن المنطقة السفلى تصبح مصعداً (أنوداً) لأن تركيز (O_2) فيها أقل ويذوب المعدن ويتآكل لوجود تيار من الإلكترونات بين هذه المنطقة ومنطقة السطح.

وفي كثير من الأحيان تتآكل الفلزات تحت قشرة الراسب، فالشبكة السلكية عادة تتآكل أو تصدأ عند نقاط التماس بين الأسلاك.

والفلزات المعرضة لأوساط مائية تتآكل في مناطق تقع تحت ألواح من الخشب أو قطع الزجاج التي تقوم بحصر هذه المناطق عن وصول الهواء.

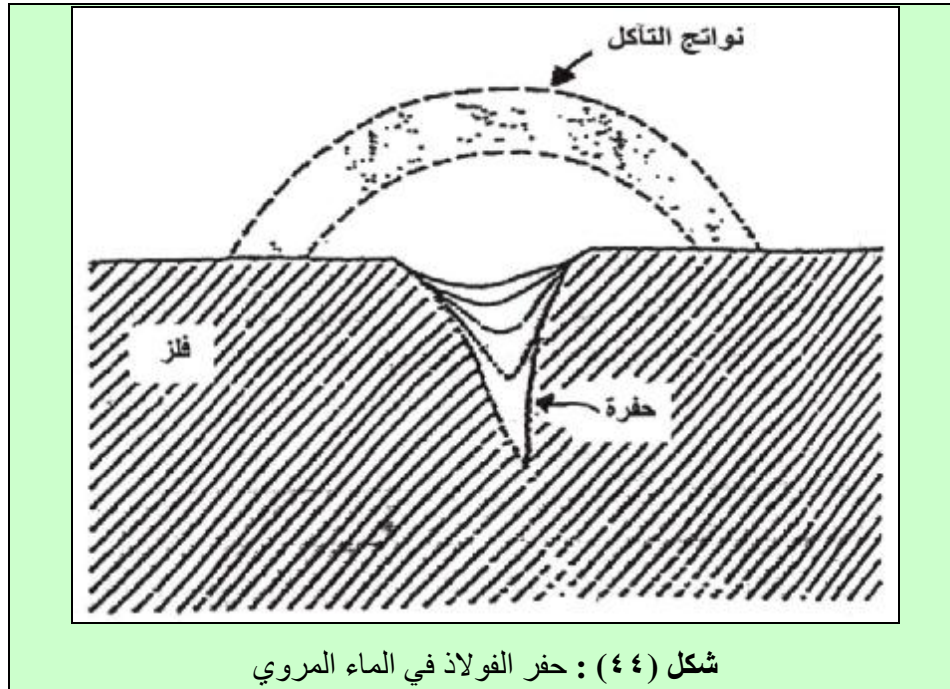
وكذلك يعمل وجود الشقوق على إنشاء خلايا تركيز من الأكسجين، مما يؤدي إلى تآكل الفلز عند المناطق التي لا يصلها الهواء. ولقد لوحظت

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تأثيرات مماثلة تقع على مناطق العيوب السطحية مثل الفجوات والحفر التي لا يستطيع الأكسجين التسرب إليها.

والتآكل بالتهوية التفاضلية عبارة عن هجمات محلية تقع على بعض المناطق المحصورة وتؤدي إلى حفر مميز لها. ويزداد تأثير هذه الهجمات وتشتد مع مرور الزمن بسبب تراكم النواتج التآكلية حول منطقة مصعدية صغيرة، مما يجعل الحفر أكثر فعالية (أنظر الشكل ٤٤).



وغالباً ما يكون لحالة سطح الفلز تأثير كبير على عملية التآكل فالسطح الخشن عادة يتآكل بسرعة أكبر من السطح المصقول (الناعم).

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

فعلية الصقل :

- تجعل السطح أملساً
- تزيل كثيراً من العيوب السطحية
- تقلل من فرص وقوع التهوية التفاضلية التي تكون ضارة وواسعة الانتشار.

وحيثما تترك أغشية راکدة من السوائل في فجوة ما على السطوح الفلزية، فإن إمكانية وقوع الهجمة التفاضلية تظل موجودة دائماً. وبهذه الطريقة غالباً ما يقع تآكل شديد للأجهزة والمعدات العاطلة عن العمل، خصوصاً عندما لا تصان المعدة بطريقة جيدة.

وفي كثير من الحالات، تعتبر خلايا تركيز الأكسجين المسبب الرئيسي لعملية تآكل الفلز الواقعة تحت حالات مختلفة من الإستعمال.

مثال توضيحي (٥) :

تآكل أنبوب مدفون

من أمثلة التآكل التركيبي للخلية هو التآكل الحاصل لأنبوب مدفون عند مروره خلال الحد الفاصل بين طبقتين أفقيتين لكل منهما تركيز ملحي مختلف. ويعتمد التآكل الحاصل بامتصاص الأكسجين على كمية الأكسجين الموجودة في منطقة الكاثود، ونتيجة لذلك، فإن استبعاد الأكسجين من المحاليل المائية يعمل على تخفيض أو منع التآكل للفلز.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وعادة يتم استبعاد الأكسجين عملياً :

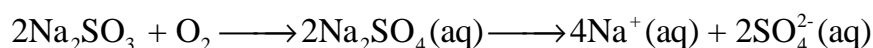
- إما بنزع الهواء (المذاب في الماء)
- أو بإحدى طرق التخميد.

وتعتمد طرق نزع الهواء، والتي تسمى أيضاً بالطرق الميكانيكية على تعديل درجة الحرارة والضغط مع إجراء تهيج ميكانيكي حتى يتم طرد الغازات الذائبة من المحلول.

- وترتكز طرق التخميد على إزالة الغازات التآكلية من الماء بواسطة الوسائل الكيميائية، وربما يشمل هذا :
- استعمال سطح واسع من حديد الخردة.
 - إضافة مواد كيميائية قادرة على الاتحاد بسرعة مع الأكسجين الموجود في الماء.

ومن بين المواد الكيميائية المستعملة في التخميد :

§ **كبريتيت الصوديوم (Na_2SO_3)** الشائع الإستعمال ويكون ناتج التفاعل هو ملح كبريتات الصوديوم القابلة للذوبان :

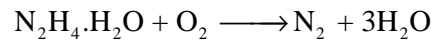


§ واقتراح حديثاً استعمال الهيدرازين على هيئة هيدرات الهيدرازين ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). وتتميز طريقة استعمال الهيدرازين ببعض المحاسن

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عن طريقة استعمال كبريتيت الصوديوم، لأن نواتج التفاعل هي النيتروجين والماء حسب التفاعل :

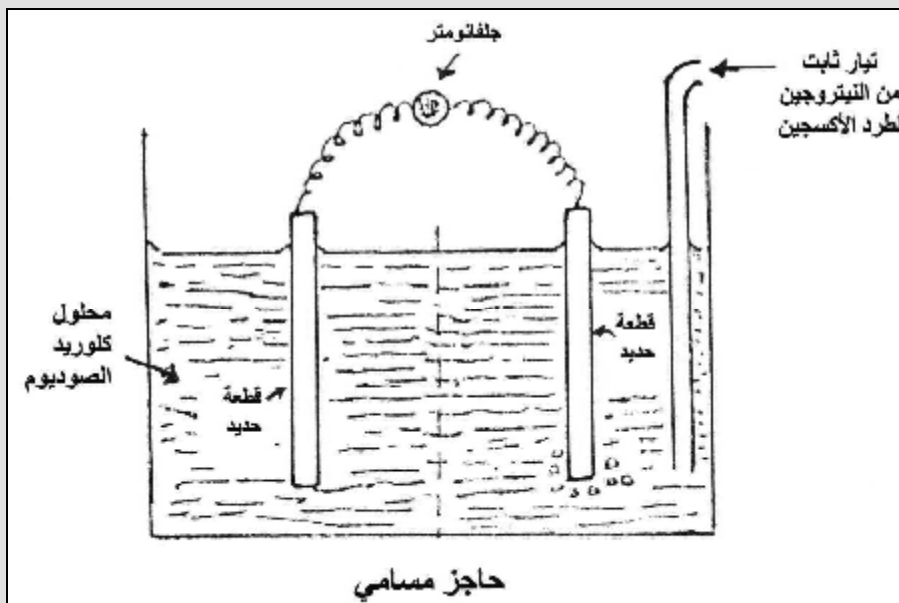


الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

خلايا فرق التركيز في الأكسجين



شكل (٤٥)

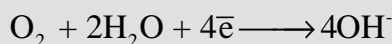
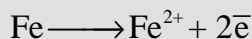
الشكل (٤٥) أعلاه عبارة عن إناء منقسم إلى قسمين بواسطة حاجز مسامي، والإناء مملوء بالكلتروليت ماء، وليكن ملح الطعام NaCl ، ويوضع بكل قسم قطعة من فلز الحديد، وتوصل القطعتان عبر جلفانوميتر بأسلاك توصيل اعتيادية، فنلاحظ أن الجلفانومتر ثابت لا يتحرك دلالة على عدم مرور تيار كهربائي بين قطعتي الحديد.

§ أما إذا دفع تيار من غاز (N_2) لطرد الأكسجين الذائب في المحلول الإليكتروليتي (شكل ٤٥) فإننا نجد أن مؤشر الجلفانوميتر يأخذ في الانحراف دلالة على مرور تيار كهربائي.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

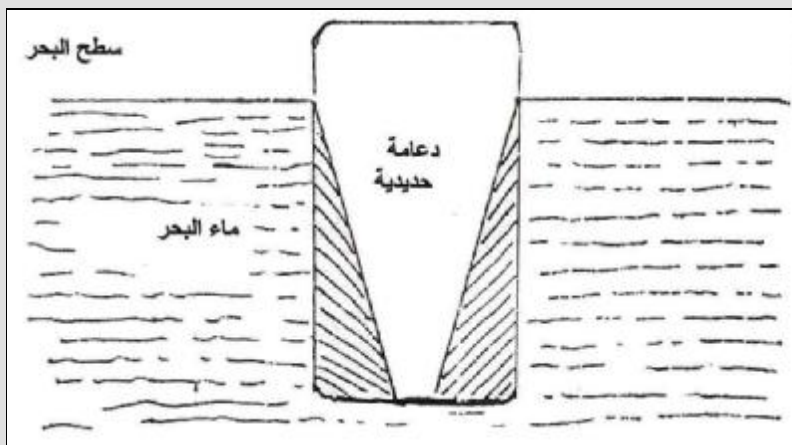
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبتحليل المحلول في القسمين نجد أن القسم الفقير في الأكسجين هو الأنود ويحدث عنده تآكل للحديد، أما القسم الغني بالأكسجين فيكون الكاثود، ويكون التفاعل الكاثودي على سطح الحديد هو امتصاص للأكسجين حسب المعادلات التالية :



ومن التجربة السابقة يمكن استنتاج أنه عندما يتواجد فرق في تركيز الأكسجين على نفس القطعة الفلزية يمكن أن تتكون خلية تآكل تكون المناطق الفقيرة في الأكسجين هي الأنود حيث تتآكل بينما تتصرف المساحات الغنية بالأكسجين ككاثود، ويحدث عندها اختزال.

والشكل (٤٦) التالي :



شكل (٤٦)

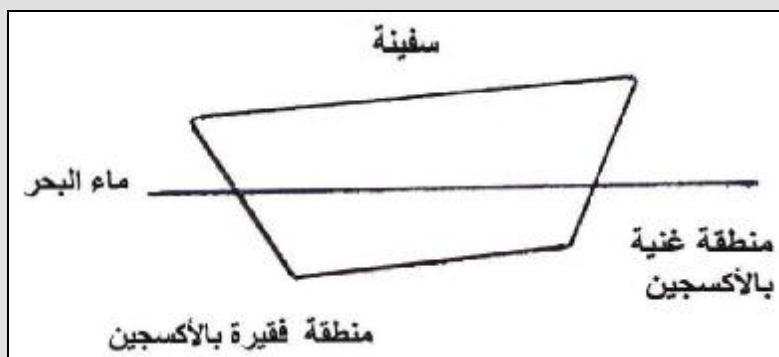
يوضح منشأ حديداً مغموراً في ماء البحر، فعند سطح البحر يكون تركيز الأكسجين كبيراً، أما في العمق فيكون تركيزه قليلاً، وعلى هذا الأساس تتصرف المناطق المتواجدة عند السطح ككاثود بينما تتصرف المناطق السفلى من المنشأ كأنود وتتآكل.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الشكل (٤٧)

يوضح سفينة في البحر حيث يكون قاع السفينة منطقة فقيرة بالأكسجين نتيجة لبعدها عن سطح السفينة ونتيجة لنمو الحشف البحري الذي ينمو على قاع السفينة وهذه تستهلك الأكسجين الذائب وبذلك يكون قاع السفينة منطقة فقيرة في الأكسجين إذا ما قورنت بجسم السفينة القريب من سطح البحر وهذا الوضع يهيئ الفرص لتكون خلية تآكل بين القاع والجزء الملامس لسطح البحر، وتكون النتيجة تآكل القاع.



شكل (٤٧)

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

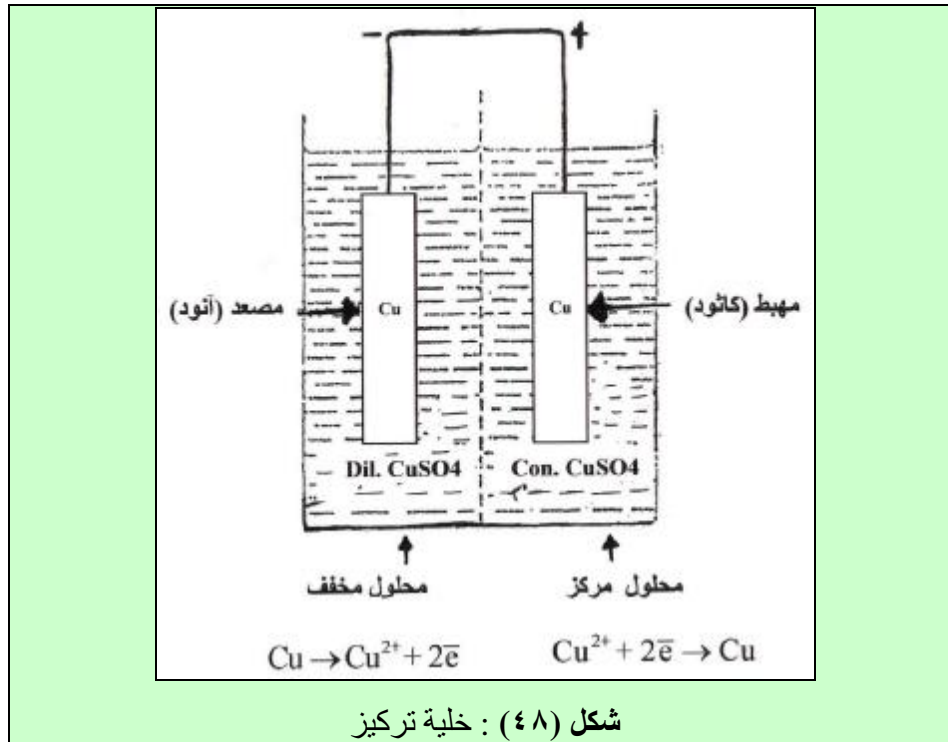
(ب) التآكل الناتج من الاختلاف في تركيز الإلكتروليت

Differential Concentration of Electrolyte

هذا النوع عبارة عن قطبين متشابهين لمعدن واحد، تم وضعهما في محلول ذي تركيزات مختلفة للإلكتروليت واحد، فنجد أن المعدن المعرض للمحلول المخفف يصبح مصعداً (أنوداً) ويتآكل والمعدن المعرض للمحلول المركز يصبح مهبطاً (كاثوداً) ومعنى هذا تكوين خلية جلفانية.

مثال توضيحي

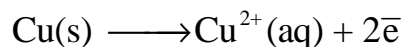
لدينا قطبا نحاس أحدهما معرض لتركيز مركز من كبريتات النحاس (CuSO_4) والآخر معرض لتركيز مخفف من نفس الإلكتروليت (شكل ٤٨).



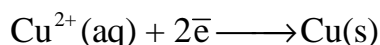
الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

فإذا تم غلق الدائرة بسلك خارجي نجد أن القطب الملامس للمحلول
المخفف أصبح كاثوداً وتآكل :



وعلى الجانب الآخر فإن القطب الملامس للمحلول المركز يصبح كاثوداً
ويترسب النحاس عليه ويزداد وزنه :



والتفاعلات الأنودية والكاثودية تعمل على أن تتساوى تراكيزات المحلول
في المنطقتين شكل (٤٩ ، ٥٠).

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

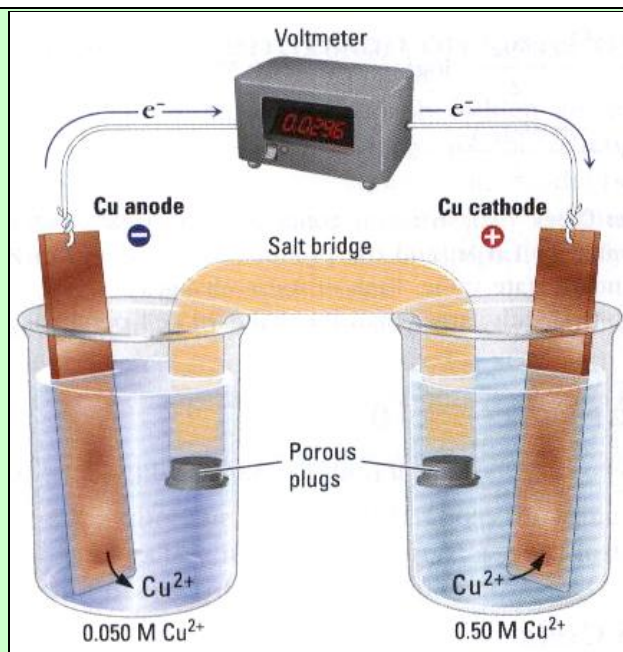


Fig. 49 : Concentration cell based on Cu/Cu^{2+} half-reactions. The cell has a positive net cell voltage and operates because the concentrations of Cu^{2+} ion are different in the two half-reaction compartments.

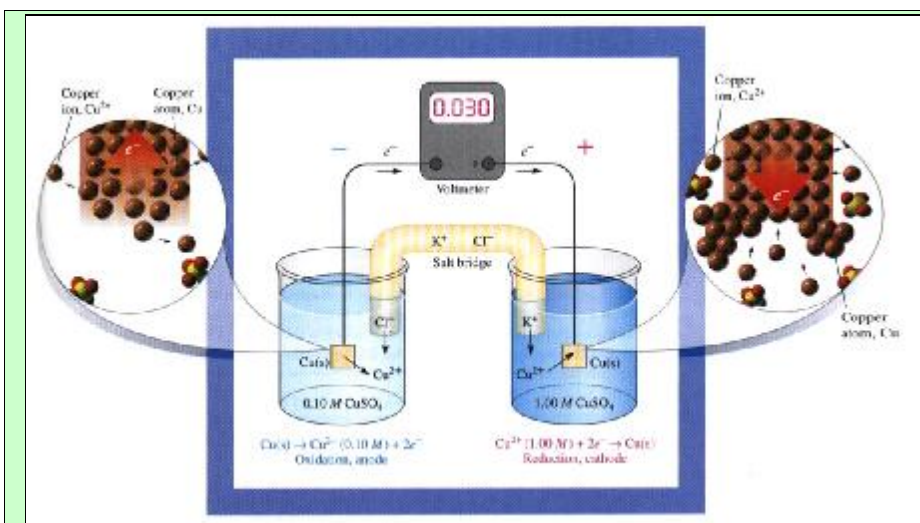


Fig. 50 : The concentration cell $\text{Cu(s)}|\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 0.10 \text{ M})||\text{Cu}^{2+}(\text{aq}, 1.00 \text{ M})|\text{Cu(s)}$. The overall reaction lowers the $[\text{Cu}^{2+}]$ concentration in the more concentrated solution and increases it in the more dilute solution.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

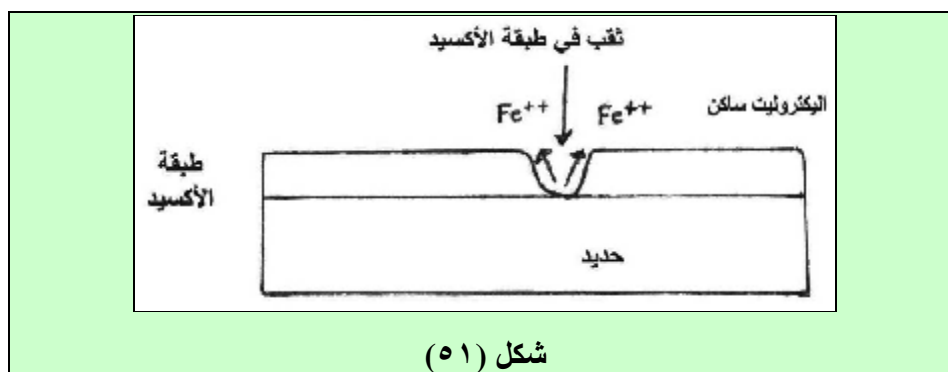
(٣) خلايا الفلز مع الأكسيد

يحدث هذا النوع من خلايا التآكل كما في حالة الفولاذ المشكل بواسطة السحب أو الدرفلة على الساخن حيث تتكون طبقة من الأكسيد على سطح الفلز.

هذه الطبقة تمتاز بأنها موصل جيد للكهرباء، كما أنها أكثر نبلاً (أقل نشاطاً) من الحديد، فإذا حدث لسبب من الأسباب أن تعرضت هذه الطبقة من الأكسيد للخدش عند موضع معين وتعرض هذا الموضع لفعل إلكتروني ما فإنه على الفور تتكون خلية تآكل يكون فيها الأنود هو الجزء الظاهر من الحديد، أما الكاثود فهو طبقة الأكسيد الموجودة حول الحديد الظاهر، ويذوب الحديد العادي وقد ينتهي الأمر إلى حدوث حفر أو تكون ثقب.

وعندما يكون الإلكتروليت ساكناً (شكل ٥١) فإن الصدأ المتكون :

- يسد الثقب في النهاية
- قد يوقف التآكل وذلك إذا كان قد ترسب بطريقة تعوق وصول الأكسجين أي بطريقة غير مسامية.
- كما أنه قد يؤدي إلى استمرار التآكل إذا كانت طبقة الأكسيد قد ترسبت بطريقة مسامية.

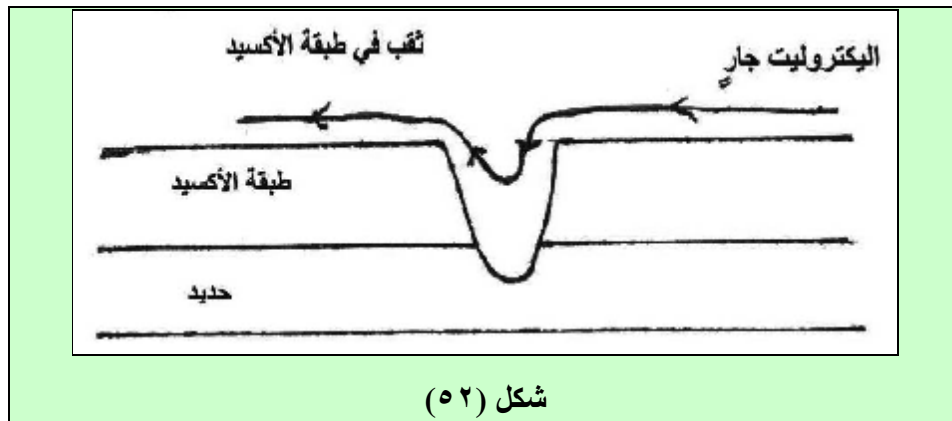


الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أما إذا كان الإلكتروليت جارياً :

فإنه في هذه الحالة سوف يحمل معه هيدروكسيد الحديد المتكون ويعرض مزيداً من الفلز لفعل الإلكتروليت مما يؤدي الى تكون ثغرة أو حفرة في جسم الفلز تقلل من صفاته الميكانيكية وتضر بخواصه الهندسية كما في الشكل (٥٢).



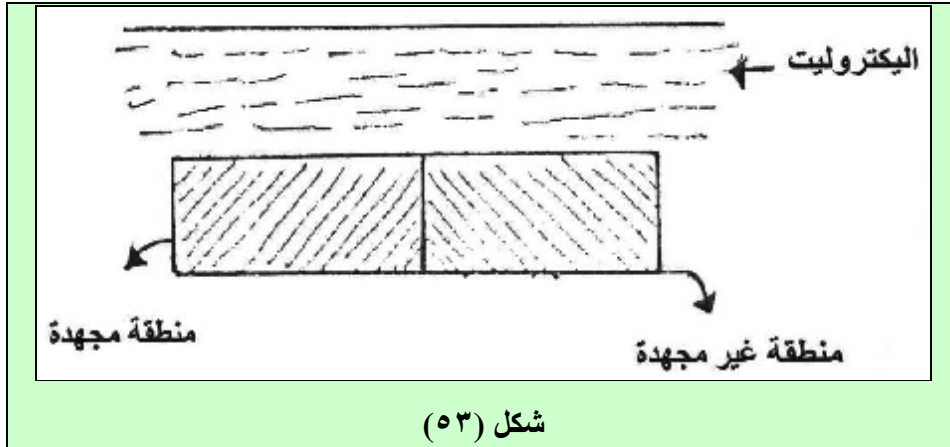
الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٤) خلايا فرق الإجهاد

يحدث هذا النوع من الخلايا عندما تكون قطعة من الفلز مجهددة في مكان ما بدرجة أعلى من مكان آخر على نفس القطعة، فإذا تعرضت هذه القطعة لفعل إلكتروليت ما فإنه تنشأ على الفور خلية تآكل يكون فيها الأنود هو الجزء الأكثر إجهاداً وسبب ذلك أن الجزء الأكبر إجهاداً يكون أعلى في محتوى الطاقة من الجزء الأقل إجهاداً ويكون كنتيجة لذلك أكثر نشاطاً ومن ثم يكون أكثر استعداداً للذوبان والتآكل عند الجزء الأقل إجهاداً وكنتيجة لذلك نجد أن المنطقة الأقل إجهاداً تتصرف كمهبط بينما تتصرف المنطقة الأكثر إجهاداً كمصعد.

ويمكن توضيح ذلك بالشكل (٥٣).



ومن الضروري عند تنفيذ أي منشأ فلزي قد يتعرض لفعل إلكتروليت أن يتم تخليص هذا الفلز من الإجهادات الكامنة فيه، وذلك عن طريق إجراء عملية تخمير له، وذلك بتسخين الفلز عند درجات حرارية عالية لمدة طويلة من الزمن تسمح له بالتخلص من الإجهادات الداخلية وتعطيه

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفرصة لتصليح العيوب والتي قد تكون موجودة في بنائه الشبكي البلوري.

ه) خلايا فرق التركيز في الأملاح

يحدث هذا النوع من الخلايا في المنشآت الفلزية في الأرض مثل الأنابيب الخاصة بتغذية المياه وأنابيب المجاري، ونجد أن هذه الأنابيب تنتقل من أراض تختلف في طبيعتها فمنها ما يحتوي على نسبة عالية من الأملاح ومنها ما يحتوي على نسب منخفضة من الأملاح، ونتيجة لاختلاف التركيز في الملح تنشأ خلية تآكل يعمل فيها الجزء المتواجد في المناطق ذات التركيز المنخفض للملح كأنود ويتآكل، بينما يعمل الجزء المتواجد في المناطق ذات التركيز المرتفع ككاثود يحدث عنده تفاعل استهلاك الإلكترونات أو تفاعل اختزال.

الفصل السابع : أنواع خلايا التآكل الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثالثاً : الخلايا الإليكتروليتيّة

Electrolytic Cells

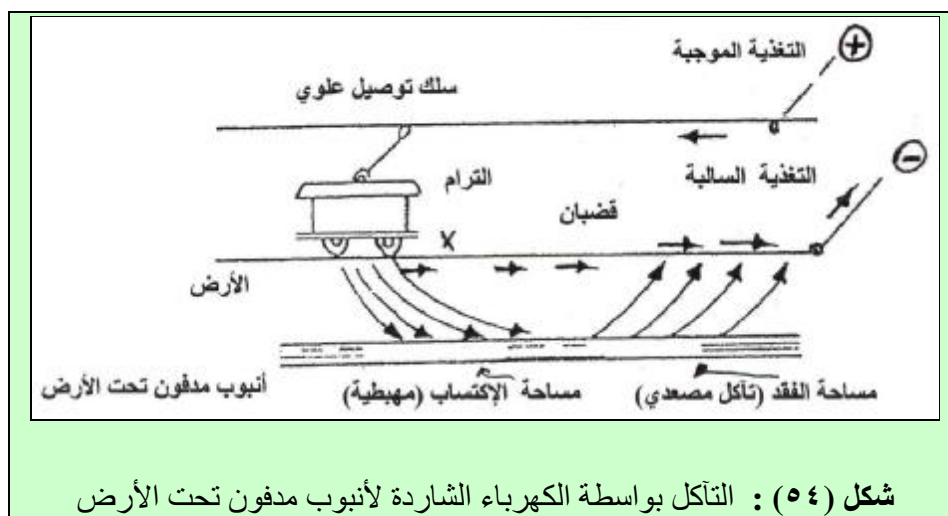
عندما يصبح سطح المعدن والمحللول متجانسين في كل المناطق، وهذا معناه لا توجد مناطق أنود ومناطق كاثود، وفي وجود تيار من مصدر خارجي، سوف تنشأ مناطق أنودية (anodic areas) ومناطق كاثودية (cathodic areas).

مثال توضيحي

إذا دخل تيار لمعدن معين في منطقة محددة وخرج من منطقة أخرى، فإننا نجد أن المنطقة التي خرج منها التيار تصبح أنوداً وتتآكل، والمنطقة التي دخل منها تصبح مهبطاً (كاثوداً). والمثال العملي لهذه الظاهرة التيار الهارب للأنابيب المدفونة

(stray-current corrosion buried pipe line).

كما هو موضح بالشكل (٥٤).



الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثامن

العمليات الأساسية للتآكل

BASIC MECHANISMS OF CORROSION

الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثامن

العمليات الأساسية للتآكل

Basic Mechanisms of Corrosion

تعتمد عمليات الأقطاب التي تقع أثناء التآكل للفلز على نوع المحيط أو البيئة وعلى مجرى التفاعلات الكيميائية. وتكون التفاعلات المصعدية دائماً مصحوبة بانحلال الفلز على شكل أيونات تنتقل إلى المحلول. وربما تتعرض هذه الأيونات لتفاعلات ثانوية مع المحيط الذي بدوره يؤثر على معدل انحلال الفلز. ويمكن أن يشمل التفاعل المهبطي على عمليتين مختلفتين، ويعتمد ذلك على وجود الأكسجين المنحل وعلى قيمة الأس الهيدروجيني (pH) لبيئة التآكل.

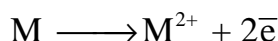
وتشمل هاتان العمليتان إما انبعاث للهيدروجين أو امتصاص للأكسجين.

(أ) انبعاث الهيدروجين

Hydrogen Evolution

يحصل عادة انبعاث الهيدروجين من جراء عملية التآكل في وجود بيئات حامضية مثل المياه الصناعية الحامضية ومحاليل الأحماض غير المؤكسدة.

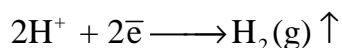
ويشمل تفاعل المصعد إنتقال أيونات الفلزات (على افتراض أنها ثنائية التكافؤ) للمحلول حسب التفاعل :



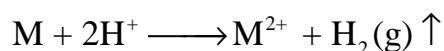
ويتألف تفاعل المهبط من إزالة الهيدروجين حسب المعادلة :

الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

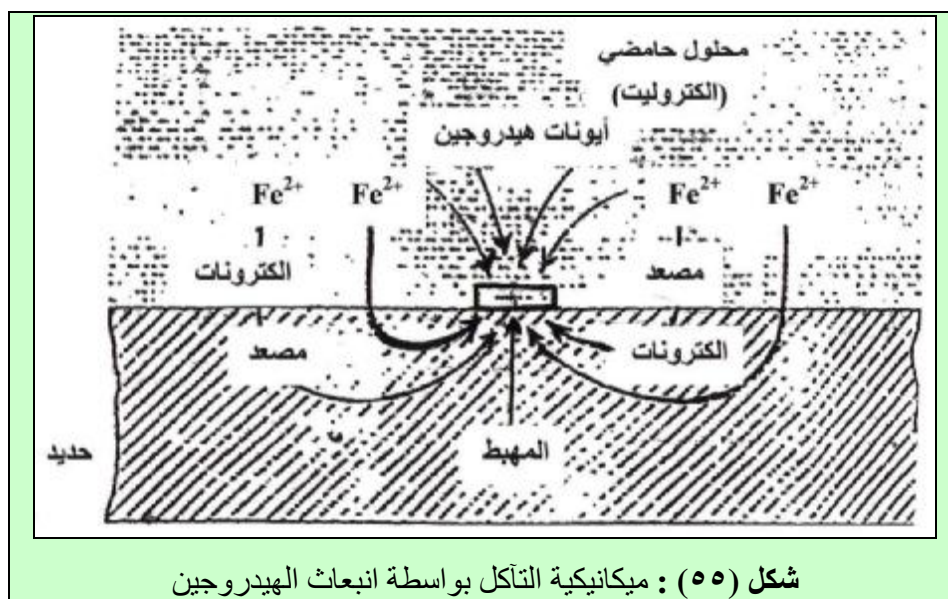


ويمكن كتابة التفاعل الإجمالي :



ويتضح أن هذا النوع من انبعاث الهيدروجين الذي يقع أثناء عملية التآكل يمثل في الحقيقة الإزاحة السهلة لأيونات الهيدروجين من المحلول بواسطة أيونات الفلز، ونتيجة لذلك يكون لجميع الفلزات التي تقع فوق الهيدروجين في السلسلة الإلكتروليتية ميولاً للانحلال في المحاليل الحامضية.

وفي ميكانيكية التآكل ذات النوع الباعث للهيدروجين تكون أقطاب المصعد في العادة عبارة عن مساحات كبيرة، بينما تكون أقطاب المهبط عبارة عن نقاط صغيرة (شكل ٥٥).



الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والجهد الكهربائي للمصعد هو الجهد الكهربائي للفلز نفسه بالنسبة للمحلول،
وجهد المهبط هو الجهد الكهربائي للقطب الهيدروجيني في نفس المحلول.

وتسري الإلكترونات خلال الفلز من مناطق المصعد الواسعة إلى مناطق
المهبط الصغيرة وتختزل أيونات الهيدروجين على المهبط وتتبعث على
شكل غاز من الهيدروجين. وينتقل الحديد للمحلول ليحافظ على سريان
التيار الكهربائي بكمية تناظر قانون فاراداي.

وعندما يسري التيار خلال هذه الدائرة القصيرة تكون كل مناطق المصعد
والمهبط عرضة للإستقطاب، وتصبح مناطق المصعد أكثر إيجابية بسبب
الزيادة في تركيز أيونات الحديدوز، بينما تصبح مناطق المهبط أكثر
سالبة.

الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

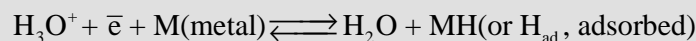
مزيد من القراءة

ميكانيكية تصاعد الهيدروجين Mechanism of Hydrogen Evolution

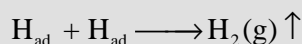
تصاعد الهيدروجين كاثودياً يتبع الخطوات التالية :

(١) **الانتشار (Diffusion)** لأيونات الهيدرونيوم (H_3O^+) من مركز المحلول (Bulk of Solution) إلى الطبقة المزدوجة المعروفة بطبقة هيلمهولتز (Helmholtz Double Layer). ويكون الانتشار سريعاً في المحاليل المركز وضعيفاً في المحاليل المخففة. وفي مثل هذه المحاليل فإن أحد الخطوات التالية يمكن أن يكون الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (Rate Determining Step) ويطلق على التفاعل أنه تحت تأثير التحكم التنشيطي (Activation Controlled). أما في حالة المحاليل المخففة جداً (Very Dilute Solutions) فإن الانتشار يصبح الخطوة المحددة لسرعة التفاعل ويطلق عليه تحكم انتشاري (Diffusion Controlled).

(٢) نزع جزيئات المذيب (Desolvation)، تعادل البروتون (Neutralization of Proton) وامتزاز تلقائي لذرات الهيدروجين (Simultaneous Adsorption) على سطح الفلز العاري (Bare Metal Surface).



(٣) تحرير الذرات الممتزة (Desorption of Adsorbed H Atoms) إلى جزيئات غاز الهيدروجين.



الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

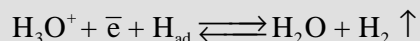
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الخطوات الثلاث السابقة تكون خطوات متتابعة (Consecutive Steps) في هذه الحالة عندما تكون :

(أ) الخطوة الثانية هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل فإن ميكانيكية التفاعل يطلق عليها التفريغ البطيء (Slow Discharge) أو فولمر (Volmer) أو أيردي – جريس Erdey-Gruz Mechanism

(ب) الخطوة الثالثة هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل فإن ميكانيكية التفاعل يطلق عليها الإتحاد الحفزي (Catalytic Combination) أو التحرر الإمتزازي الحفزي (Catalytic Desorption) أو ميكانيكية تافل (Tafel Mechanism). ولكن توجد احتمالية لوجود طريق آخر موازي من خلال الخطوة الرابعة بدلاً من الخطوة الثانية والثالثة.

(٤) نزع جزيئات المذيب (Desolvation) ، تعادل البروتون ليس على سطح الفلز العاري ولكن على جزء من السطح المغطى بذرات الهيدروجين المتمزة والتحرر التلقائي لغاز الهيدروجين :

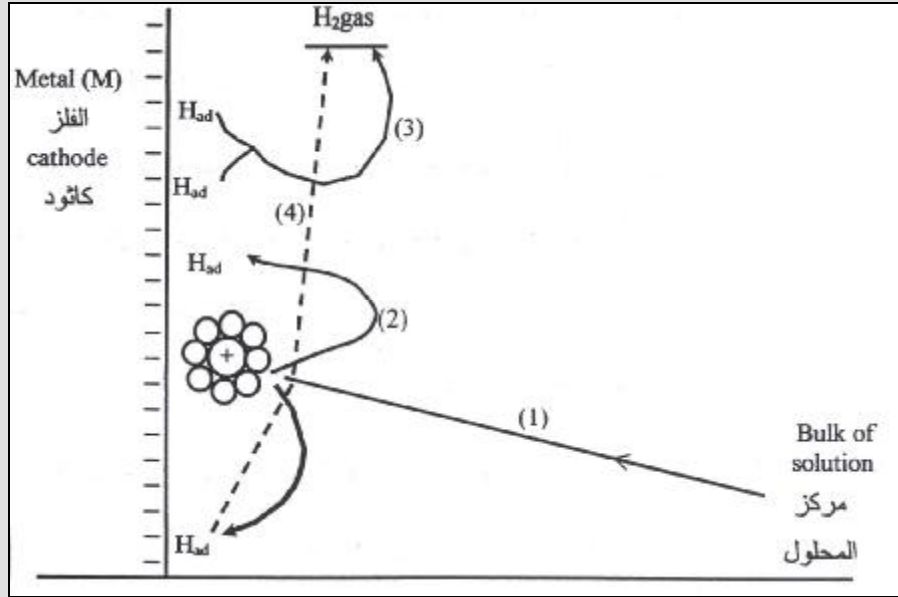


لو أن الخطوة الرابعة هي الخطوة المحددة لسرعة التفاعل (أسهل من الطريق الموازي للخطوات الثانية والثالثة) فإن ميكانيكية التفاعل يطلق عليها ميكانيكية التفاعل الكهروكيميائي (Electrochemical Mechanism) أو ميكانيكية هيروفيسكي (Herovskiy Mechanism) (العالم المؤسس لعلم البولاروجرافي). من الملاحظ أن ميكانيكية التفاعل تعتمد على نوع الفلز والخصائص الحفزية للسطح (Catalytic Properties of Surface)، نوع المحلول، الرقم الهيدروجيني للمحلول (pH)، ودرجة الحرارة.

الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

والشكل (٥٦) يوضح تخطيطاً لخطوات اختزال أيونات الهيدروجين كاثودياً وتصادع غاز الهيدروجين.



شكل (٥٦) : تخطيط لخطوات تصاعد غاز الهيدروجين
Scheme for the steps of H_2 - evolution

الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

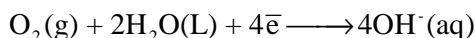
(ب) ميكانيكية امتصاص الأكسجين

Oxygen Absorption Mechanism

لقد أصبح معروفاً تماماً أن الحديد يتآكل أو يتأكسد بفعل المحاليل الإلكتروليتية المائية المتعادلة في وجود الأكسجين. وإذا تتبعنا منطقة مصعدية لقطعة من الحديد، نجد أن الحديد ينحل حسب التفاعل النموذجي للمصعد :



وعند المنطقة المهبطية يقوم الأكسجين باعتراض الإلكترونات المتدفقة خلال الحديد من الجزء المصعدي إلى الجزء المهبطي حسب التفاعل التالي :



وحقيقة فإن المعادلة ($\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{L}) + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-(\text{aq})$) تمثل تفاعل القطب الأكسجيني الذي يملك جهداً كهربياً أكثر إيجابية (more positive) (0.815 V) من جهد قطب الحديد (0.4 V -). ولهذا يوجد اختلاف في الجهود الكهربيين لمنطقتي المصعد والمهبط، مما ينتج عن ذلك قوة دافعة كهربية كبيرة نسبياً.

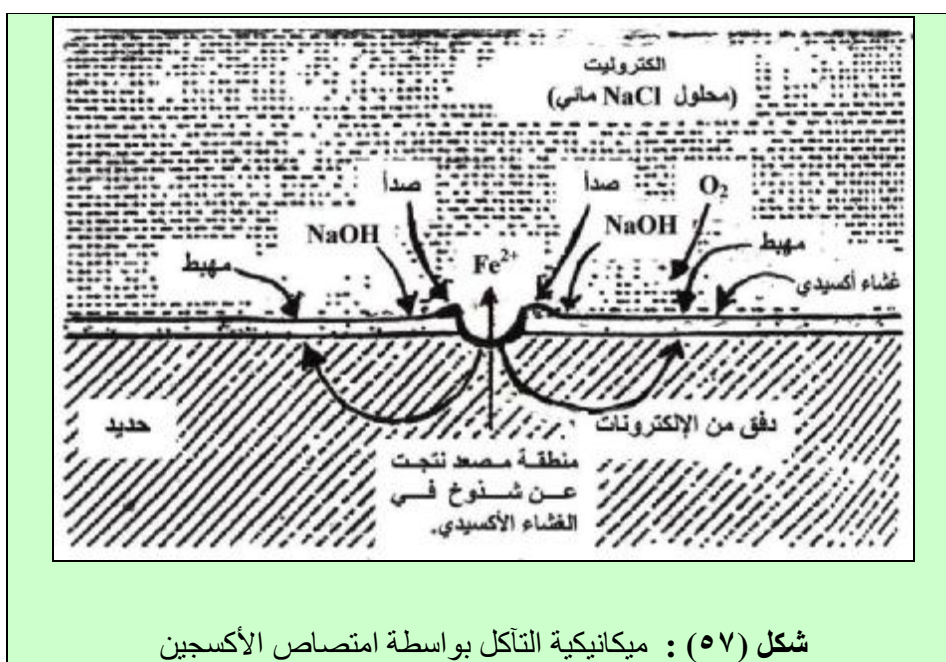
ويمكن تصور ما يحدث في هذه الحالة الخاصة، إذ أن المناطق المصعدية على سطح الحديد ستتكون بسبب وجود بعض الشذوخ في الغشاء الأكسيدي الذي يغطي الفلز، وتمثل المنطقة المهبطية سطح الفلز المغطى بالأكسيد.

الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وفي هذه الحالات تكون المناطق المصعدية على سطح الحديد مقصورة فقط على مساحات صغيرة جداً، لكن السطح الكلي من سطح الفلز يشكل تقريباً مناطق مهبطية.

وفي هذه الظروف يكون تيار التآكل الكلي مركزاً على مساحة صغيرة جداً (شكل ٥٧).



شكل (٥٧) : ميكانيكية التآكل بواسطة امتصاص الأكسجين

ويستنتج مما سبق أن الجمع بين مهبط واسع ومصعد صغير المساحة يؤدي الى تأثير هجومي محلي (localized attack) (خلية جلفانية محلية).

وبما أن أيونات الصوديوم (Na^+) والكلوريد (Cl^-) توجد في المحلول من قبل، فيمكن اعتبار الناتج المهبطي كهيدروكسيد الصوديوم (NaOH) والناتج المصعدي ككلوريد الحديدوز (FeCl_2). ويكون الناتجان قابلان للذوبان بحرية، وينتشران من المناطق المجاورة للمصعد والمهبط. وعندما

الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

يتقابل (Fe^{2+} , OH^-) يمكن أن يترسب هيدروكسيد الحديدوز ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). وإذا توافرت كمية كافية من الأكسجين، فإن هذا الناتج سرعان ما يتأكسد إلى هيدروكسيد الحديدك ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) الذي يتميز بقابلية ذوبان أقل من هيدروكسيد لحديدوز. ويعرف هذا الناتج بالصدأ الأصفر، ويناظر تركيبه الكيميائي $\text{Fe}(\text{OH})_3$ أو $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. وإذا كانت كمية الأكسجين محدودة، فإن ناتج التآكل يمكن أن يكون ماغنيتياً مميئاً أو ماغنيتياً أسوداً خالياً من الماء وذا تركيب كيميائي Fe_2O_4 . والتأثير النهائي لهذه العملية هو اتحاد الحديد والأكسجين (وعادة الماء) لإعطاء أكسيد أو هيدروكسيد.

وهناك خاصية أخرى هامة جداً لهذا النوع من التآكل وهي انتشار حديد الحديدوز المتكون على المصعد بعيداً، وإزالة أيونات الهيدروكسيد المتكونة على المهبط عن طريق ترسيب هيدروكسيد الحديدوز، ونتيجة لذلك، لا توجد ظاهرة الإستقطاب للتركيز. ويمكن أن يستمر التآكل مادامت هناك كمية من الأكسجين الحديث.

علل : لا توجد ظاهرة الإستقطاب للتركيز في ميكانيكية امتصاص الأكسجين O_2 ؟

وتعتمد شدة تيار التآكل على كمية الأكسجين الموجودة على مناطق المهبط، ومن هنا يمكننا أن نتوقع أن معدل التآكل سيزداد كثيراً في المحلول المهبوط بدرجة كبيرة، ولكن هذا ليس صحيحاً دائماً، فالتركيز العالي للأكسجين في المحلول يسبب تأكسداً سريعاً لهيدروكسيد الحديدوز ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) إلى هيدروكسيد الحديدك ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) الأقل ذوبانية، وبعدئذ يقوم هيدروكسيد الحديدك بالترسيب على مقربة من منطقة المصعد

الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ليكون طبقة واقية. وإذا جعل الجهد الكهربائي على منطقة المصعد أكثر مهبطية، فإن هذه الطبقة ستعمل على تخفيض معدل التآكل.

الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

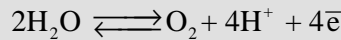
تفاعل تصاعد غاز الأكسجين

The O₂ – Evolution Reaction

تصاعد الأكسجين كهروكيميائياً أنودياً في المحاليل القلوية يحدث طبقاً للمعادلة النهائية :



في محاليل حامضية تصاعد الأكسجين ينتج من التحلل الكهربائي للماء حسب المعادلة التالية :



جهد قطب الأكسجين العكسي (The Oxygen Electrode Reversible Potential) (القيمة النظرية تساوي 0.403 V بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي) يكون أكثر صعوبة للحصول عليه عملياً من جهد الهيدروجين. ولكن القيمة الثابتة عملياً عند قطب البلاتين النشط أنودياً في محاليل أكثر نقاء يمكن الحصول عليه. تصاعد الأكسجين أنودياً يتبع معادلة تافل التالية :

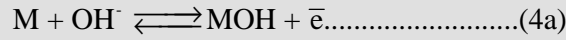
$$\eta = a + b \log i_a$$

ميل خط تافل المشاهدة لتصاعد غاز الأكسجين وجدت أنها تعتمد على نوع الفلز وطبيعة وتركيب المحلول. قيمة (0.12 V) تشاهد عند قطب البلاتين في محلول حمض الكبريتيك عند درجة حرارة (30 °C). وقد اقترحت أنظمة متعددة توضح ميكانيكية تفاعل تصاعد الأكسجين، الأكثر أهمية منها في المحاليل القاعدية تكون :

الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

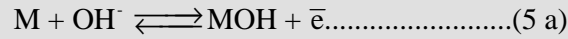
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

Scheme (1) :



حيث M تمثل الفلز الأنودي.

Scheme (2) :



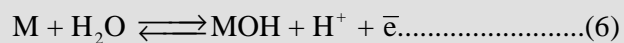
توجد ميكانيكيات أكثر تعقيداً تشتمل على جزيئات فوق أكسيد الهيدروجين (Hydrogen Peroxide, H_2O_2)، قد اقترحت في خطوات تفاعل تصاعد الأكسجين بالإضافة إلى وجود جزيئات وسطية (Intermediate Species) من (MOH, MO).

اعتماداً على طبيعة فلز الأنود فإن هذه الجزيئات تمتز على الحد الفاصل بين الفلز والمحلول أو من المحتمل أن تضاف للطبقة السطحية لطبقة الأكسيد المتكونة إلكترونات كيميائياً وسمكها عدة طبقات (Several Monolayers). إن التمييز بين أكسجين الجزيئات الوسطية وطبقة الأكسيد يكون في غاية الصعوبة. وعند البلاتين وكذلك الفلزات النادرة (Noble Metal) الأنودية فإن الجزيئات الوسطية في تفاعل تصاعد الأكسجين وجدت أنها ممتزة وتتكون من الأكسجين والبلاتين بنسب مختلفة.

الفصل الثامن : العمليات الأساسية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

نظام التفاعل في المحاليل الحامضية يكون أكثر تعقيداً، ولكن يبدأ بالتفاعل التالي :



وهذا التفاعل مشابه للتفاعل (a 4) ويتبع بعدد من طرق الأنظمة المختلفة.

الفصل التاسع: مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل التاسع

مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

THERMODYNAMIC PRINCIPLES OF CORROSION

الفصل التاسع: مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل التاسع

مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

Thermodynamic Principles of Corrosion

من المعروف أن المعادن المختلفة لها قابلية مختلفة للتآكل في الوسط المحيط بالمعدن وقابلية التآكل تعتمد على التغير في الطاقة الحرة المصاحبة للتفاعل الكيميائي الذي يحدث أثناء عملية التآكل. ودراسة التغير في الطاقة الحرة المصاحبة للتفاعلات الكيميائية، يخص علم الديناميكا الحرارية. وبحساب التغير في الطاقة الحرة (ΔG) للتفاعلات الكيميائية يمكن معرفة ما إذا كان التآكل في الظروف البيئية المحيطة بالمعدن يمكن أن يحدث أو لا. ويمكن استخدام الديناميكا الحرارية لشرح وفهم أساسيات مشاكل التآكل للمعادن، وبالرغم من هذا فإن علم الديناميكا الحرارية لا يعطى معلومات عن عملية التآكل الكيناتيكية (الحركية) (corrosion kinetics).

الطاقة الحرة (ΔG)

وجد أن قيمة التغير في الطاقة الحرة (ΔG) مقياس لتلقائية أي تفاعل كيميائي :

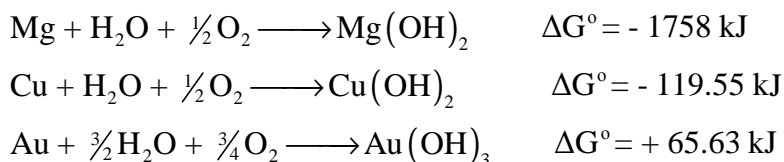
§ فإذا كانت ذات قيمة سالبة عالية ($\Delta G = -ve$) نجد أن التفاعل يسير بشكل تلقائي، وإذا كان هذا التفاعل يتم مع المعدن تكون النتيجة هي تآكل المعدن.

§ وإذا كانت قيمة التغير في الطاقة الحرة للتفاعل الكيميائي مع المعدن ذات قيمة موجبة ($\Delta G = +ve$) تكون النتيجة عدم سير التفاعل في هذا الاتجاه، والمعدن لا توجد عنده القابلية للتآكل.

الفصل التاسع: مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

§ أما إذا كانت ($\Delta G = 0$) فهذا يعني أن التفاعل يكون في حالة اتزان. ويمكن توضيح هذا بالأمثلة التالية للتفاعلات الكيميائية لبعض المعادن عند درجة حرارة (25°C) :



ومن قيمة التغير في الطاقة القياسية (ΔG°) للتفاعلات السابقة نجد أن المغنسيوم عنده قابلية للتآكل (tendency to corrode) في الظروف الطبيعية أي في وجود الماء والأكسجين أكثر من معدن النحاس، ومن الناحية الأخرى نجد أن الذهب ليس عنده قابلية للتآكل تحت الظروف السابقة.

وحيث أن المعادن موصلات جيدة للكهرباء (good electrical conductors) وتآكل هذه المعادن يعتبر أساساً تفاعلاً كهروكيميائياً، فعلى هذا تعتبر تفاعلات التآكل خلايا كهروكيميائية تعطي طاقة كهربائية (electrical energy). وكما درس سابقاً وجد أن التغير في الطاقة الكهربائية للتفاعلات الكهروكيميائية يعطى من المعادلة التالية :

$$\Delta G = -z E F$$

حيث أن :

ΔG : التغير في الطاقة الحرة بالجول.

z : عدد الإلكترونات المشتركة في التفاعل

الفصل التاسع: مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

E : قيمة القوة الدافعة الكهربائية (e. m. f) للخلية بالفولت.

F : ثابت فاراداي (96500 C)

وإذا كانت المواد في حالتها القياسية (standard state) إذاً :

$$\Delta G^{\circ} = - z E^{\circ} F$$

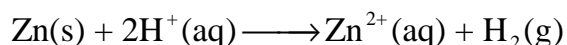
حيث :

E° : القوة الدافعة الكهربائية القياسية للتفاعل.

ويتضح مما سبق أنه إذا أمكن حساب قيمة القوة الدافعة الكهربائية (e. m. f) للتفاعل الكيميائي الخاص بالمعدن مع الوسط كما سبق دراسته في مقرر الكيمياء الكهربائية يمكن حساب قيمة (ΔG) للتفاعلات المختلفة مع المعدن ومنها يمكن تحديد قابلية أو عدم قابلية المعدن للتآكل.

مثال

احسب التغير القياسي في طاقة جيبس الحرة (ΔG°) للتفاعل التالي :



علماً بأن جهود الإختزال القياسية :

$$(E_{\text{Zn}}^{\circ} = - 0.7628 \text{ V}, E_{\text{H}_2}^{\circ} = 0.000 \text{ V})$$

الحل

بتطبيق العلاقة :

الفصل التاسع: مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta G^{\circ} = -Z \cdot \underbrace{E_{\text{cell}}^{\circ}}_{E_{\text{cathode (H)}}^{\circ} - E_{\text{anode (Zn)}}^{\circ}} \cdot F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times (0 - (-0.7628)) \times 96500$$

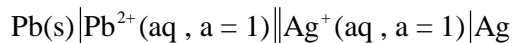
$$\Delta G^{\circ} = -2 \times (0.7628) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = -147220.4 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -147.220 \text{ kJ}$$

مثال

أكتب تفاعل الخلية التالية، واحسب قيمة جهدھا عند (25 °C) والطاقة الحرة لتفاعل الخلية.

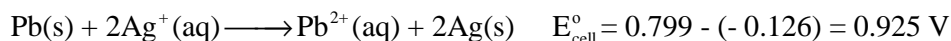
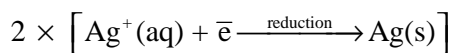
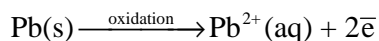
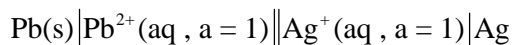


ووضح ما إذا كان التفاعل لهذه الخلية تلقائياً أم لا، وما معنى ذلك عملياً؟

علماً بأن جهود الإختزال كما يلي : ($E_{\text{Pb}} = -0.126 \text{ V}$, $E_{\text{Ag}} = 0.799 \text{ V}$)

الحل

تفاعل الأكسدة والإختزال والتفاعل الكلي :



الفصل التاسع: مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ولحساب الطاقة الحرة لتفاعل الخلية نتبع العلاقة :

$$\Delta G^\circ = - n E^\circ F$$

$$\Delta G^\circ = - 2 \times 0.925 \times 96500$$

$$\Delta G^\circ = - 178525 \text{ J}$$

$$\Delta G^\circ = - 178.525 \text{ kJ}$$

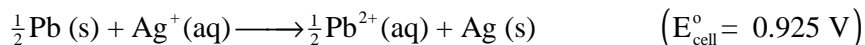
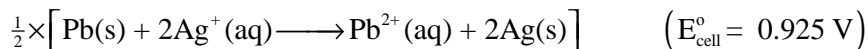
وبما أن جهد الخلية بالموجب ($E^\circ_{\text{cell}} = 0.925 \text{ V}$) ومقدار الطاقة الحرة بالسالب ($\Delta G^\circ = -178.525 \text{ kJ}$)، فإن تفاعل الخلية تلقائي بمعنى أن الرصاص يرسب الفضة تلقائياً من محلول تكون فيه فعالية أيونات الفضة تساوي الوحدة.

ملحوظة :

إن مضاعفات معاملات الخلية لا يغير من قيمة جهدها ولكنه يغير من قيمة الطاقة الحرة لأن المعامل (n) يدخل في معادلة الطاقة الحرة $(\Delta G^\circ = - n E^\circ F)$. فإذا ضرب التفاعل الكلي

$\text{Pb(s)} + 2\text{Ag}^+(\text{aq}) \longrightarrow \text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Ag(s)}$

في المعامل ($1/2$) نحصل على :



وجهد الخلية بقي ثابتاً.

الفصل التاسع: مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Cl}_2} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Cu}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.36 - 0.337$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 1.023 \text{ V}$$

ولحساب التغير في الطاقة الحرة لتفاعل الخلية :

$$\Delta G^{\circ} = -n E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times 1.023 \times 96500$$

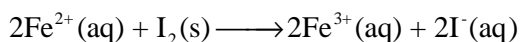
$$\Delta G^{\circ} = -197439 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = -197.439 \text{ kJ}$$

وبالتالي فإنه من قيمة الجهد الموجب للخلية والطاقة الحرة السالبة يكون تفاعل النحاس والكلور تلقائياً، ليعطيا أيونات نحاسيك وأيونات كلوريد.

مثال

هل تختزل أيونات الحديدوز اليود إلى أيون يوديد عند (25 °C) وفقاً للمعادلة التالية :



صمم خلية مناسبة، واقتراح حلاً مناسباً إذا لم يتم الإختزال. علماً بأن جهود الإختزال القياسية هي :

$$\left(E_{\text{I}_2/\text{I}^{-}}^{\circ} = 0.5355 \text{ V}, E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\circ} = +0.771 \text{ V} \right)$$

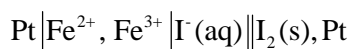
الفصل التاسع: مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

يمكن تصميم الخلية للتفاعل $(2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq}))$

كما يلي :



لمعرفة ما إذا كان التفاعل $(2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{I}_2(\text{s}) \longrightarrow 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{I}^{-}(\text{aq}))$

تلقائياً أم لا فإننا نحسب جهد الخلية وفقاً لهذا التفاعل كما يلي :

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{I}_2/\text{I}^{-}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.5355 - 0.771$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = -0.2355 \text{ V}$$

وبحساب الطاقة الحرة للتفاعل السابق :

$$\Delta G^{\circ} = -n E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = -2 \times (-0.2355) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = +45451.5 \text{ J}$$

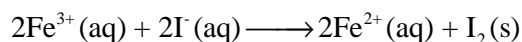
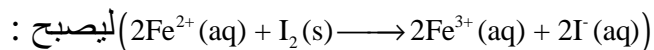
$$\Delta G^{\circ} = +45.45 \text{ kJ}$$

وبالتالي فإن التفاعل السابق غير تلقائي لأن جهد الخلية بناء على التفاعل السابق بالسالب، وقيمة الطاقة الحرة بالموجب، ومنه فإن أيونات الحديدوز غير قادرة على اختزال اليود إلى أيونات يوديد.

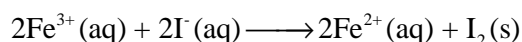
الفصل التاسع: مبادئ الديناميكا الحرارية للتآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وإذا عكس التفاعل السابق



فإنه يكون تلقائياً ويكون جهد الخلية بالموجب والطاقة الحرة للتفاعل بالسالب :



$$E_{\text{cell}}^{\circ} = \underbrace{E_{\text{cathode}}^{\circ}}_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}} - \underbrace{E_{\text{anode}}^{\circ}}_{\text{I}_2/2\text{I}^{-}}$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = 0.771 - 0.5355$$

$$E_{\text{cell}}^{\circ} = + 0.2355 \text{ V}$$

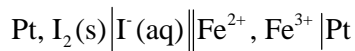
$$\Delta G^{\circ} = - n E_{\text{cell}}^{\circ} F$$

$$\Delta G^{\circ} = - 2 \times (0.2355) \times 96500$$

$$\Delta G^{\circ} = - 45451.5 \text{ J}$$

$$\Delta G^{\circ} = - 45.45 \text{ kJ}$$

ومنه فإن أيونات اليوديد قادرة على اختزال أيونات الحديدك إلى أيونات الحديدوز. ويكون تصميم الخلية كالتالي :



الفصل العاشر

ظواهر الإستقطاب

PHENOMENA POTENTIAL

الفصل العاشر : ظواهر الإستقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل العاشر

ظواهر الإستقطاب

Phenomena Potential

القوة الدافعة للتآكل هي فرق الجهد الكهربائي بين التفاعلين المصعدي والمهبطي. فعندما لا يؤخذ تيار كهربائي من خلية التآكل يكون الجهدان المحليان هما جهدا الدائرة المفتوحة للنظام المتآكل، وحالما يبدأ التيار الإلكتروني للتآكل بالسريان تقع بعض الظواهر العكسية بالقرب من القطبين حيث تعمل على مقاومة اتجاه سريان التيار.

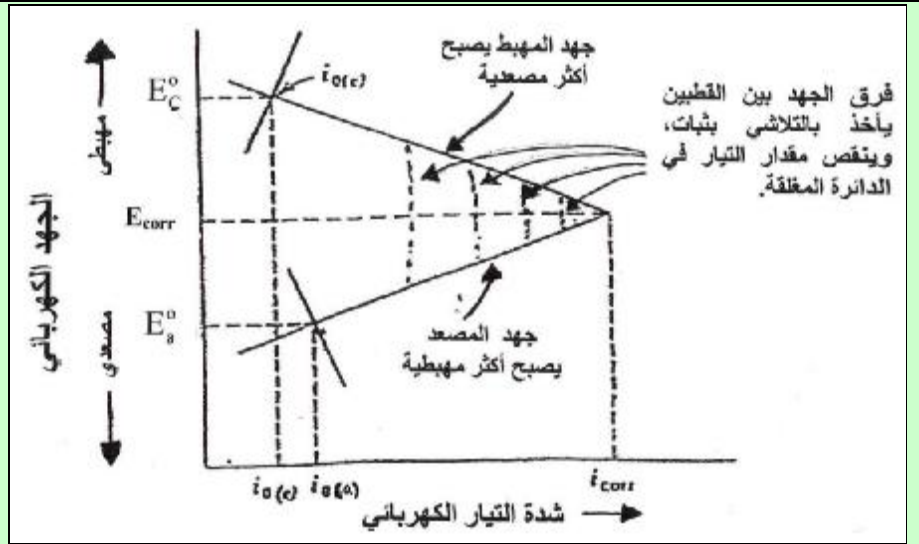
وتعرف هذه الظاهرة باستقطاب القطبين، وتعمل على جعل جهد المصعد أكثر مهبطية (أكثر إيجابية) وجعل جهد المهبط أكثر مصعدية (أكثر سالبة). ونتيجة لذلك يأخذ فرق الجهد الكهربائي بين القطبين بالتلاشي بثبات، وينقص مقدار التيار في الدائرة المغلقة.

ويبين الرسم التوضيحي المبين في الشكل (٥٨) هذه العملية الإستقطابية ويسمى بمنحنى الإستقطاب.

وجهد القطبين (E_a° , E_c°) هما جهدا الدائرة الكهربائية المفتوحة للقطبين، وهما يمثلان منطقة المصعد ومنطقة المهبط المحليتين الواقعتين على سطح الفلز أو الجهدين لفلزين مختلفين، كما هي الحالة في الزوج الجلفاني.

الفصل العاشر : ظواهر الإستقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي



شكل (٥٨) : ميكانيكية الإستقطاب، يأخذ كل من المصعد والمهبط في الإستقطاب :

E^0_c : الجهد الكهربائي للمهبط في حالة الدائرة المفتوحة.

E^0_a : الجهد الكهربائي للمصعد في حالة الدائرة الكهربائية المفتوحة.

I^0_c : شدة التيار الكهربائي المتبادلة على المهبط

I^0_a : شدة التيار الكهربائي المتبادلة على المصعد

E_{corr} : الجهد الكهربائي للتآكل

I_{corr} : شدة التيار الكهربائي للتآكل

ويعرف الإستقطاب بابتعاد جهدي القطبين عن قيمتهما الإتزانية، وهما

جهدا الدائرة المفتوحة، ويسمى الفرق بين الجهد التجريبي (E) والجهد

العكسي أو جهد الدائرة المفتوحة (E^0) بالجهد الزائد أو الفولتية الزائدة

وعادة يعرف من العلاقة :

$$\eta = E - E^0$$

وأثناء مرور التيار الكهربائي للتآكل، تأخذ المصاعد والمهابط المحلية على

سطح قطعة الفلز المتآكل في الإستقطاب المستمر مما يتسبب في تغيير

الفصل العاشر : ظواهر الإستقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

جهد كل منهما على حدة باستمرار حتى تصل حالة الثبات (steady state)، وعندها يأخذ الجهد المركب (المختلط) التجريبي لعينة الفلز المتآكل قيمة ثابتة تعرف بجهد التآكل (E_{corr}). وعند جهد التآكل يكون المجموع لمعدلات جميع تفاعلات التأكسد (المصعدية) تساوي المجموع لمعدلات جميع تفاعلات الإختزال (المهبطية). ويسمى التيار الكهربى المناظر لجهد التآكل هذا بتيار التآكل (I_{corr}) وهو القيمة القصوى لتيار التآكل الناتج عن خلية تآكل تحت الظروف الموجودة (انظر الشكل ٥٨)

ويمكن ملاحظ أن تيار التآكل (I_{corr}) يعتمد على :

- شدتي التيار المتبادل عند القطبين المنفردين.
- فرقى الجهد الكهربى للقطبين.
- خواص الإستقطاب لهما.

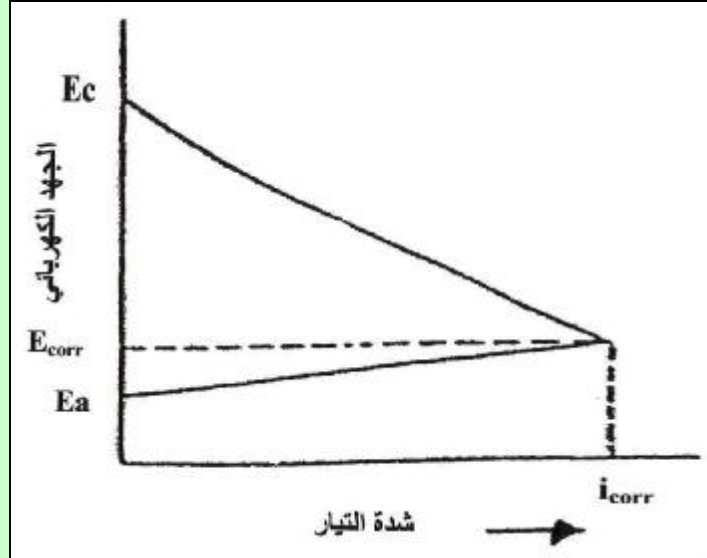
وكلما كان الإستقطاب للقطبين كبيراً، سواء أكان مهبطياً شكل (٥٩) أو مصعدياً شكل (٦٠) أو كلاهما شكل (٥٨) كلما كان تيار التآكل الناتج صغيراً، وحتى لو كان فرق الجهد لخلية التآكل في حالة الدائرة المفتوحة عالياً، عندئذ يجب أن تطبق العلاقة التالية عند الجهد الكهربى للتآكل :

$$I_{corr} = I_a = I_c$$

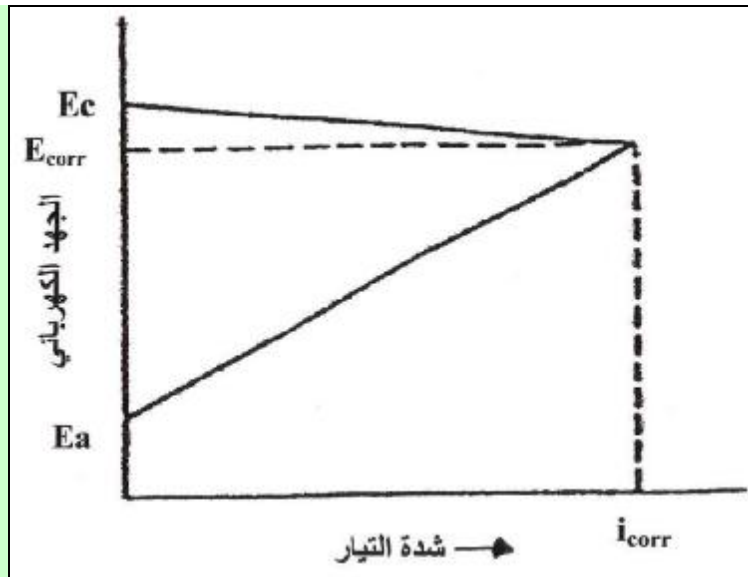
حيث (I_a, I_c) هما شدتا التيار المحلى للمصعد والمهبط على التوالي.

الفصل العاشر : ظواهر الإستقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاني



شكل (٥٩) : منحنى تخطيطي للإستقطاب – ضبط مهبطي



شكل (٦٠) : منحنى تخطيطي للإستقطاب – ضبط مصعدي

الفصل العاشر : ظواهر الإستقطاب

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

إذا حصل استقطاب فقط للمهبط (دون المصعد) فإن درجة الإستقطاب التي يستطيع المهبط أن يحققها تعمل على ضبط معدل التآكل، وهنا يقال إن النظام أصبح تحت ضبط أو تحكم مهبطي (cathodic control) (شكل ٥٩).

كذلك الحال، إذا حصل فقط استقطاب للمصعد دون المهبط فإن درجة الإستقطاب التي يستطيع المصعد أن يحققها تعمل على ضبط معدل التآكل وهنا يقال إن النظام أصبح تحت ضبط أو تحكم مصعدي (anodic control) (شكل ٦٠).

وتجدر الإشارة إلى أنه يمكن إخماد تيار التآكل تماماً عن طريق الإستقطاب ويعزى ذلك إلى بقاء الإستقطاب الذاتي الذي يعمل على إبقاء جزء من التيار في الدائرة. ويمكن تحليل ظواهر الإستقطاب التي تقع عند الأقطاب بدلالة مركباتها مثل :

- استقطاب الحفز
- استقطاب التركيز
- استقطاب المقاومة الكهربائية أو الإستقطاب الأومي (ohmic).

وسنتناولها بشيء من التفصيل في الفصل التالي (الفصل الحادي عشر).

الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الحادي عشر
تحليل ظواهر الإستقطاب
بدلالة مركباتها

الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الحادي عشر

تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

أولاً : استقطاب الحفز

Polarization Activation

الإستقطاب الحفزي هو ظاهرة شائعة الوقوع وينتج عن عوامل متعددة تعمل على تباطؤ معدل العمليات القطبية.
وقد اقترح العالم تافل (Tafel) العلاقة التالية :

$$\eta = \pm \beta \log \frac{i}{i_0}$$

وهي علاقة تربط التغيرات في الجهد الكهربائي مع شدة التيار (i) ، الساري في الخلية الكهربائي.

حيث أن :

β : تمثل الميل لمنحنى الإستقطاب الناتج من رسم الجهد الكهربائي (E) مع $\log i$

η : التغير في الجهد الكهربائي الناتج عن تأثير الإستقطاب الحفزي.

i_0 : شدة تيار التبادل لقطب معين، وهي قيمة ثابتة مميزة لطبيعة القطب الكهربائي ومحيط التآكل.

وبالنسبة للفلز المتآكل يكون تيار التآكل هو تيار الإستقطاب $i = i_{\text{corr}}$

وهكذا يمكن استعمال علاقة تافل في حساب تيار التآكل شريطة أن يكون الثابتان المميزان لنظام التآكل معروفين.

الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبما أن التآكل الكهربائي لمنطقتي المصعد والمهبط المحليتين، فإنه يمكن كتابة :

$$E_{\text{corr}} = E_c = E_a$$

عندئذ نحصل على :

$$E_{\text{corr}} = E_c^o + \eta_c$$

حيث أن :

E_c^o : الجهد الكهربائي للمهبط المحلي في حالة الدائرة المفتوحة.

η_c : يمثل التغير في الجهد الكهربائي للمهبط الناتج من استقطاب المهبط

المحلي بواسطة تيار التآكل (i_{corr}).

وبالتعويض في المعادلة $\left(\eta = \pm \beta \log \frac{i}{i_o} \right)$ واستخدام الدلالة الرمزية

المناسبة نحصل على العلاقة :

$$E_{\text{corr}} = E_c^o - \beta_c \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{o(c)}} = E_a^o + \beta_a \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{o(a)}}$$

حيث أن :

E_c^o, E_a^o : جهدا الدائرة المفتوحة للمصاعد والمهابط المحلية المتتالية.

$i_{o(c)}, i_{o(a)}$: شدتا تيار التبادل المناظرة

ونستطيع من المعادلة $\left(E_{\text{corr}} = E_c^o - \beta_c \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{o(c)}} = E_a^o + \beta_a \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{o(a)}} \right)$ حساب

مقدار تيار التآكل، وبالتالي كمية التآكل شريطة أن نعين خواص الإستقطاب والجهد الكهربائي للتآكل من القياسات الإلكتروليتية. وقد تم تحقيق ذلك

الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بطريقة ملائمة بتسليط تيار خارجي مناسب على العينة المتأكلة، باستخدام طريقة فرق الجهد الأستاتيكي أو الطريقة الجلفانوستاتيكية. وتتألف الطريقة الجلفانومترية من قياس جهد العينة بدلالة شدة التيار المؤثر، وتشمل طريقة فرق الجهد الأستاتيكي قياس شدة التيار لكل قيمة ثابتة للجهد المؤثر على العينة.

ويمكن الحصول على منحنيات الإستقطاب المصعدية والمهبطية بتطبيق تيارات مصعدية ومهبطية خارجية، وهذا يسمح بالتحري عن العمليات المصعدية والمهبطية التي تقع تحت سطح الفلز المتآكل.

وعندما يسقط تيار خارجي على عينة متآكلة، فإن العلاقة البسيطة $(i_a = i_c = i_{corr})$ تعد قابلة للتطبيق، لأن حالة الإتزان تصبح مضطربة. والعلاقة الجديدة التي يصلح تطبيقها :

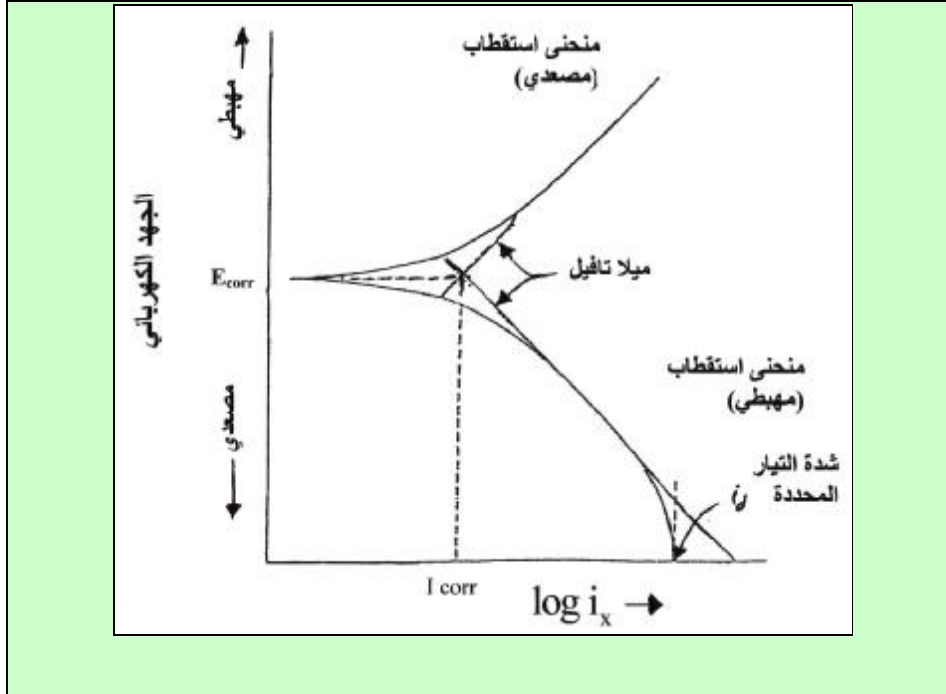
$$i_a + i_x = i_c$$

حيث أن :

i_x : تدل على شدة التيار المؤثر سواءً أكان مهبطياً أو مصعدياً.
وهكذا إذا كان التيار المؤثر، i_x ، مهبطياً فإنه سيكون مساوياً للتيار المهبطي مطروحاً منه التيار المصعدي المحلي، وسيسبب انحلال الفلز.
وعند زيادة شدة التيار المهبطي المحلي فإن الميل لمنحنى الإستقطاب $\left(\frac{dE}{d(\log i_x)} \right)$ يزداد ويقترب من الميل الحقيقي لتافل (انظر الشكل ٦١).

الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (٦١) : حساب التيار الكهربائي للتآكل عن طريق الإستقطاب المهبطي للعينة المتآكلة باستعمال تيار كهربائي خارجي (i_x). وتعين نقطة التقاطع خط تافل مع الخط الأفقي المقابل للجهد الكهربائي (E_{corr}) قيمة تيار التآكل (i_{corr}).

وفي نفس الوقت يقترب التيار الخارجي، i_x ، من شدة التيار المهبطي الكلي، لأن التيار المصغدي i_a يصبح صغيراً جداً بحيث يمكن إهماله. ويمكن تحت هذه الظروف تطبيق معادلة تافل على العينة المتآكلة، ويمكن كتابة المعادلة

$$\left(\eta = \pm \beta \log \frac{i}{i_o} \right) \text{ حينئذ على الشكل التالي :}$$

$$\eta = \beta \log \frac{i_x}{i_{corr}}$$

وكذلك يمكن تقدير تيار التآكل من المنحنى E مع $\log i_x$ ومد خط تافل حتى يتقاطع مع الخط الأفقي المرسوم من عند قيمة جهد التآكل الابتدائي للعينة. ويمكن أن نرى أيضاً أن الإستكمال بالقياس (extrapolation)

الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاني

لخط تافل حتى قيمة جهد الهيدروجين العكسي للنظام يعطي شدة تيار
التبادل لإنبعاث الهيدروجين.

الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : استقطاب التركيز

Polarization Concentration

عندما يبدأ تفاعل التآكل على القطبين، وعند استمراره لفترة زمنية يصبح التركيز الأيوني في المنطقة الملاصقة لكل قطب مختلفاً عنه في الجسم الرئيسي للإلكتروليت. وتنتج هذه التغيرات في التركيز عن التباطؤ في عملية الانتشار للأيونات في المناطق القريبة من القطبين.

ويتأثر الإستقطاب التركيزي كثيراً :

- بسرعة المحلول المجاور لسطح القطب.
- تركيز الأنواع المنتشرة في الوسط أو البيئة.

فالزيادة في السرعة تعمل على زيادة معدل الانتشار للأيونات وتزيج منحني الإستقطاب التركيزي نحو تيارات أعلى، فعند المصعد تزداد بالتدرج الأيونات الفلزية المنحلة، حيث تجعل الجهد الكهربائي للمصعد أكثر إيجابية، وعند المهبط يزداد تركيز الأيونات الموجبة، حيث تجعل المهبط أكثر سلبية.

ويمكن حساب الإستقطاب التركيزي من العلاقة :

$$\eta = 2.303 \frac{RT}{zF} \log \frac{C_s}{C_b}$$

حيث أن :

η : الجهد المفرط (الزائد) للقطب والمسبب عن تأثير استقطاب التركيز

C_s : التركيز البين وجوهي (السطحي) لأيونات الفلز.

C_b : التركيز الظاهري (الكتلي) لأيونات الفلز.

الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

يقع استقطاب التركيز عادة تحت شدة تيار كهربى عال جداً، وذلك عندما يبدأ الإنتشار في تحديد معدل انتقال الأنواع المتفاعلة من أو الى القطب، وعند الوصول الى هذا الحد، لا تسبب أية زيادة أخرى في الجهد الكهربى زيادة في تدفق التيار الكهربى. ويطلق على قيمة التيار القصوى هذه "شدة الإنتشار النهائية (الحدية – limiting) التي تحسب من المعادلة التالية :

$$i_d = z F D \frac{C_b - C_s}{\delta}$$

(انظر أيضاً الشكل ٦١)

حيث أن :

i_d : شدة التيار النهائية (الحدية) للإنتشار

D : معامل الإنتشار لأنواع معينة

C_b : التركيز الظاهري للمكون المنتشر

C_s : التركيز للمكون المنتشر على سطح القطب، ويفترض عادة أن تكون

قيمته صفراً عند وقوع حالة التحديد (limitation).

δ : سمك طبقة الإنتشار، وتعرف أيضاً بطبقة نيرنست.

الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال

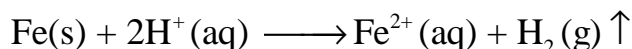
تم قياس الجهد الكهربائي لعينة من الحديد مغمورة في محلول حامضي (pH = 3) خال من الهواء عند درجة حرارة (25 °C) بالنسبة إلى قطب عادي من الكالوميل، فكان (V - 0.720). احسب معدل التآكل للحديد بالمليغرام لكل ديسمتر مربع لكل يوم (mg/dm² . day) وبالمليمتر لكل سنة (mm/year)، وافرض أن ميل تافل لمنحنى الإستقطاب المهبطي B_c، يساوي عشر فولت لكل وحدة عشرية (0.1 V/decade) وتيار التبادل (i_o) لأيون الهيدروجين يساوي (1 mA/m²).

الحل

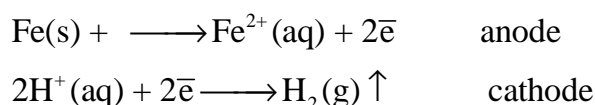
بما أن الجهد الكهربائي لقطب الكالوميل العادي هو (V + 0.280) بالنسبة لقطب الهيدروجين القياسي، فإن جهد التآكل للحديد بالإستناد لقطب الهيدروجين القياسي يكون :

$$E_{\text{corr}} = - 0.720 + 0.280 = - 0.440 \text{ V}$$

ويحصل التآكل عن طريق انطلاق الهيدروجين حسب التفاعل الكلي :



ويمكن اعتبار هذا التفاعل كأنه مؤلف من تفاعلي قطبيين :



الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

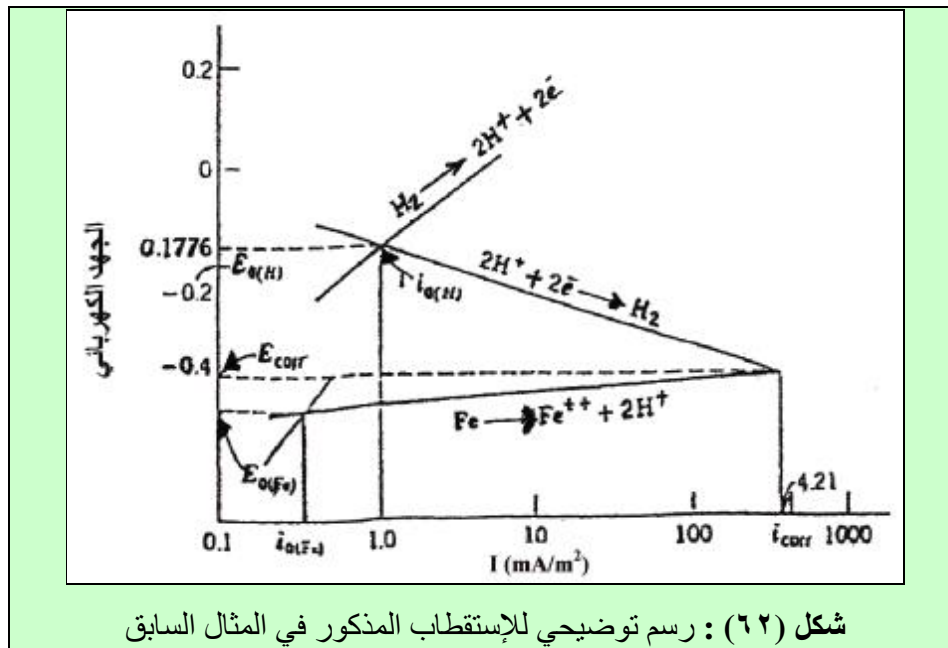
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وهكذا، حسب مصطلح استكهولم، تكون خلية التآكل :



وستكون القوة الدافعة للتآكل تساوي فرق الجهد بين الجهد الكهربائي للمهبط (القطب اليميني) مطروحاً منه الجهد الكهربائي للمصعد (القطب اليساري).

وقبل مرور التيار الكهربائي يأخذ هذا الجهدان قيمتي الجهد الكهربائي للدائرة المفتوحة لخلية التآكل. على كل حال، فحالما يبدأ تيار التآكل بالسريان يأخذ هذان القطبان في الإستقطاب فالجهد الكهربائي للمهبط يصبح أكثر سالبية والجهد الكهربائي للمصعد يصبح أكثر إيجابية، ويستمران على هذه الشاكلة حتى يصلا قيمة الحالة الثابتة لجهد التآكل أو الجهد المركب. ويبين الشكل (٦٢) رسماً توضيحياً للإستقطاب.



الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبما أن جهد التآكل هو نتيجة لاستقطاب قطبين تم عن طريق تيار التآكل (i_{corr})، فإنه يمكن حسابه باستخدام علاقة تافل :

$$\eta_c = - \beta \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{o(\text{H})}}$$

وحيث أن :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \eta_c$$

والجهد الكهربائي للدائرة المفتوحة أو الجهد الكهربائي للقطب الهيدروجيني (pH = 3) يساوي :

$$E_{\text{H}} = - 0.0591 \text{ pH}$$

$$E_{\text{H}} = - 0.0591 \times 3$$

$$E_{\text{H}} = - 0.1773 \text{ V}$$

فإن :

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{H}}^{\circ} + \eta_c$$

$$\therefore \eta_c = - \beta_c \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{o(\text{H})}}$$

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{H}}^{\circ} - \beta_c \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{o(\text{H})}}$$

$$E_{\text{corr}} = - 0.177 - \beta_c \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_{o(\text{H})}}$$

$$\therefore i_{o(\text{H})} = 1 \text{ mA/m}^2 = 1 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2, \beta_c = 0.1 \text{ V}, E_{\text{corr}} = - 0.440 \text{ V}$$

$$\Rightarrow - 0.440 \text{ V} = - 0.177 \text{ V} - 0.1 \text{ V} \log \frac{i_{\text{corr}}}{1 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2}$$

$$i_{\text{corr}} = 4.21 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2$$

الفصل الحادي عشر: تحليل ظواهر الإستقطاب بدلالة مركباتها

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وحسب قانون فاراداي (Faraday) تتناسب كمية المادة (m) المترسبة على أي من القطبين مع كمية الكهرباء المتدفقة أو المارة. وتكون الشحنة المحمولة بفعل (1 mol) من أيونات ذات شحنة (ne) تساوي (nF) حيث أن (F) هو ثابت فاراداي ويساوي تقريباً (96500 C/mol e). ومن هنا ووفقاً لقانون فاراداي تكون كمية المادة المترسبة :

$$m = \frac{A_w i t}{n F}$$

$$m = \frac{(0.0558 \text{ kg/mol}) \times (4.21 \times 10^{-1} \text{ A/m}^2) \times (1 \text{ sec})}{2 \times 96500 \text{ C/mol}}$$

$$m = 0.122 \text{ mg/m}^2 \text{ s}$$

ولإيجاد قيمة (m) بدلالة الوحدات (mg/dm² day) يجب إجراء التحويلات التالية :

وبالتحويل إلى مليمترات لكل سنة (mm/year) فإننا نحصل على :

$$\frac{(105.1 \times 10^{-6} \text{ kg/dm}^2 \text{ day}) \times (365 \text{ day/year}) \times (1000 \text{ mm/m})}{(7870 \text{ kg/m}^3) \times (10^{-2} \text{ m}^2/\text{dm}^2)}$$

كثافة الحديد هي (7870 kg/m³)، ووزنه الذري (0.0558 kg/mol). ويمكن إيجاد قيمة شدة تيار الانتقال ($i_{o(H)}$) لأيون الهيدروجين من المنحنى عن طريق إجراء الاستكمال بالقياس لخط تافل حتى التقاطع مع قيمة الجهد الكهربائي للدائرة المفتوحة للقطب الهيدروجيني.

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (الافعالفة)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازف

الفصل الثاني عشر

خمول المعادن (الافعالفة)

PASSIVITY OF METALS

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثاني عشر خمول المعادن (اللافعالية) Passivity of Metals

الخمول عكس التآكل فالفلز الخامل (Passive Metal) لا يمكن أن يذوب أو يتآكل.

ويعرف الخمول بأنه مقاومة المعدن للتآكل نتيجة تكون طبقة من نواتج التآكل فوق سطح المعدن. ويظهر الفلز (أو السبيكة) عندما يكون في حالة من السلبية (أو اللافعالية الكيميائية) مقاومة للتآكل تعلو بكثير المقاومة التي سيديدها حسب مركزه في السلسلة الإلكتروكيميائية. ومن المعقول أن تميز بين السلبية الكيميائية (أو الحقيقية) والسلبية الفيزيائية (السلبية الكاذبة).

وتنتج عادة السلبية الحقيقية أو اللافعالية من تعرض الفلزات :

- لأكسجين الهواء
- لمحاليل مؤكسدة

وتوجد نظريتان لتفسير الظاهرة الطبيعية للسلبية المذكورة :

النظرية الأولى :

وهي النظرية الأكثر قبولاً وتفترض أن حالة اللافعالية (خمول المعدن) هي نتيجة لتكوين غشاء رقيق جداً على سطح الفلز أو السبيكة مما يجعل الجهد الكهربائي لمحلولة أكثر مهبطية.

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويتميز هذا الغشاء بأنه :

- لا يرى بالعين المجردة
- واق للغاية
- سمكه متغير حيث يتراوح من (1 nm) إلى (10 nm) وأحياناً يزيد عن ذلك.
- غير قابل للذوبان
- غير مسامي
- له طبيعة ذاتية الإلتئام، فإذا ما كسر فإنه يقوم بإصلاح نفسه عند التعرض ثانية لأوساط مؤكسدة.

النظرية الثانية

وتفترض هذه النظرية أن الفلز يصبح سلبياً بسبب وجود طبقة امتزاز من الأكسجين على سطحه، ويبلغ سمكها حجم جزيء واحد. والنظريتان كما يتضح لا تتعارضان ولكنهما يكملان بعضهما بعضاً.

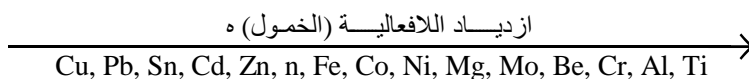
ومن الأمثلة على الفلزات أو السبائك غير الفعالة : التيتانيوم (Ti)، الألومينيوم (Al)، الكروميوم (Cr) وأنواع متعددة من سبائك الفولاذ الذي لا يصدأ أو التي تحتوي على عنصر الكروميوم وعناصر أخرى غير فعالة.

وتظهر هذه المواد مقاومة ممتازة للتآكل في الأوساط المؤكسدة، بينما تصبح فعالة كيميائياً في الأوساط المختزلة. وتبين التجارب التي أجريت في محلول مائي مهوى يتكون من كلوريد الصوديوم ذي تركيز مقداره

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(0.5 Kmol/m^3) أنه يمكن ترتيب اللافعالية لبعض الفلزات حسب التسلسل التالي :



وجدير بالذكر أن اللافعالية (الخمول) الكيميائية هي ليست حالة ثابتة ولكنها تنطبق على ظروف بيئية معينة تحافظ على الغشاء الواقي على سطوح الفلزات، وإذا وجد جو من الأكسجين أو وسط مؤكسد فإن الغشاء يصلح نفسه تلقائياً عندما يطرأ عليه أي تلف. وعلى كل حال، عندما لا يتيسر الأكسجين، فإن الفلزات والسبائك اللافعالة تصبح كيميائياً فعالة وربما تتآكل بسرعة.

أمثلة توضيحية :

- يتميز الفولاذ الأوستينيتي الذي لا يصداً بمقاومة مفيدة لحامض الكبريتيك المخفف والمهوى، ولكن مقاومته تنخفض في حالة الحامض الذي يخلو من الهواء.

- تؤثر محاليل حامض النيتريك (HNO_3) الأكثر تركيزاً على الفلزات الفعالة مثل الحديد (Fe) والألومنيوم (Al) حيث تعمل على تكوين غشاء واحد من الأكسيد، وتخدم التفاعل المبهطي مسببة حالة من السلبية لها (شكل ٦٣). ويظهر هذا السلوك بصورة بارزة في حالة الألومنيوم الذي يتميز بفعالية كيميائية عالية، ورغم ذلك فإنه لا يهاجم بشدة من قبل حامض النيتريك المركز، ولكنه يتأثر بسرعة بفعل المحاليل المخففة لحامض النيتريك.

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

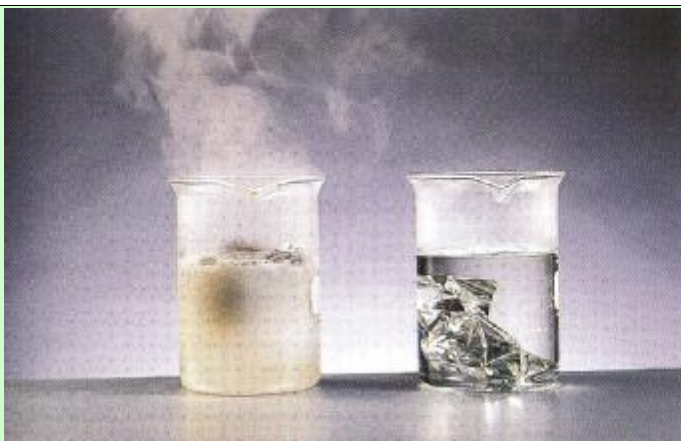


Fig. 63 : Although aluminium has a negative standard potential, signifying that it can be oxidized by hydrogen ions (as in the hydrochloric acid, left), nitric acid (right) stops reacting with it as soon as an impenetrable layer of aluminium oxide has formed on its surface. This resistance to further reaction is termed passivation of the metal.

(س) علل : بالرغم من الألومنيوم يتميز بفعالية كيميائية عالية ($E_{Al}^{\circ} = -1.6 \text{ V}$) إلا أنه لا يهاجم بشدة من قبل حامض النيتريك المركز،

ولكنه يتأثر بسرعة بفعل المحاليل المخففة لحامض النيتريك.

(ج) لأن حمض النيتريك المركز يكون طبقة من الأكسيد تحمي المعدن، بينما حمض النيتريك المخفف لا يكون مثل هذه الطبقة مما يسبب تآكل لمعدن الألومنيوم.

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- في حالة سبائك الفولاذ الذي لا يصدأ (stainless) والتيتانيوم فإن الغشاء الواقى للأكسيد يظل باق حتى في محاليل حامض النيتريك المخففة وعلى مدى واسع من التراكيز.

تنتج مقاومة التآكل الجيدة لعناصر التانتالوم (Ta)، الزركونيوم (Zr)، المولبدنيوم (Mo)، التيتانيوم (Ti) وبعض السبائك الأخرى من :
 - سهولة تكوين أغشية واقية جداً على سطوحها.
 - قدرتها على إصلاح هذه الأغشية بنفسها عند تلفها.

(س) علل : تتصف عناصر التانتالوم، الزركونيوم، المولبدنيوم، التيتانيوم بمقاومة جيدة للتآكل.

يمكن أيضاً أن تتأثر الفعالية أو السلبية (اللافعالية) للفلزات والسبائك بشدة من جراء فعل جلفاني.

ويمكن تحقيق النمو أو الزيادة في سمك هذه الأغشية عن طريق تطبيق تيار كهربى مصعدى على العينة الفلزية في ظل ظروف مؤكسدة ملائمة. وتشمل هذه العملية استقطاباً مصعدياً يمكن تحقيقه بواسطة تطبيق تيار مصعدى خارجى باستعمال :

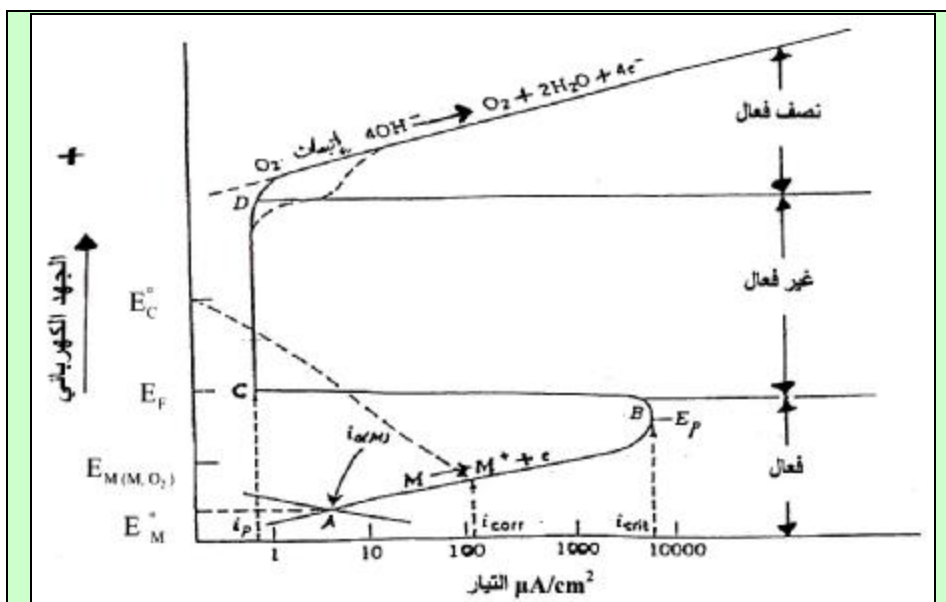
- الطريقة الجلفانية
- طريقة فرق الجهد الأستاتيكي

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الطريقة الثانية : طريقة فرق الجهد الأستاتيكي

وفيها يطبق أثناء القياس جهداً ثابتاً منذ البداية على عينة الفلز، مما يؤدي إلى تدفق التيار المناظر له (الشكل ٦٥).



شكل (٦٥) : استقطاب مصعدي حسب فرق الجهد الأستاتيكي لفلز يبين ظاهرة "الانتقال الفعال - غير الفعال".

النقطة (A) : تمثل جهد الدائرة الكهربائية المفتوحة للعينة التي تملك شدة التيار الإنتقالي ($i_{o(M)}$) السابق للإستقطاب المصعدي. إن نقطة تقاطع الخط (AB) مع الخط المتقطع الممثل للإستقطاب المهبطي للعينة والممتد من الجهد الكهربائي ($E_{o(c)}$) للدائرة المفتوحة لا تعطي تيار التآكل (i_{corr}).

يمثل الخط (AB) الإنحلال المصعدي للعينة حتى الوصول إلى الجهد الكهربائي غير الفعال (E_p)، عندما تصبح العينة غير فعالة. جهد فليد الكهربائي: E_F .

$E_{M(M, O_2)}$: جهد الفلز - أكسيد الفلز.

i_{crit} : شدة التيار القصوى اللازمة لحالة السلبية.

i_p : شدة التيار الواقي الصغرى اللازم لإبقاء حالة السلبية.

عند الجهد الذي يناظر النقطة D، تبدأ حالة شبه فعالة عندما يبدأ انحلال الفلز.

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعند الوصول الى الجهد (E_p) تصل شدة التيار الى قيمتها القصوى، ثم تنشأ اللافعالية الكيميائية وينقص سريان التيار بسرعة لقيمة صغيرة جداً يرمز لها بالرمز (I_p).

وجدير بالذكر أن أية زيادة أخرى في الجهد لا تؤثر على مقدار التيار ولكنها تكون مصحوبة فقط بزيادة مستمرة في سمك الغشاء، حيث تنتج عادة من حركة خارجية للكاثيونات وتفاعلها مع أيونات (OH^- , O^{2-}).

وحينما يأخذ الجهد الكهربائي قيمة أعلى من النقطة D، عندئذ يمكن أن ينبعث الأكسجين إذا أظهر الغشاء موصلية كهربائية. وينظر هذا السلوك أيضاً بداية المنطقة النصف فعالة (transpassive) حيث يقوم الغشاء الأكسيدي عندئذ بالإنحلال جزئياً ويزداد التآكل مرة ثانية.

ومن الأمثلة على هذه المرحلة هي سلوك السبائك التي لا تصدأ مثل سبائك الفولاذ - الكروميوم، حيث يتم تأكسد أكسيد الكروميوم إلى أيونات الكرومات السداسية التكافؤ والقابلة للذوبان (CrO_4^{2-}). وإذا لم يبق التيار الكهربائي الوافي أو غير الفعال، فإن الغشاء يأخذ في التناقص في السمك والتلاشي، مما ينتج عن ذلك حالة فعالة للفلز.

ويطلق على الجهد الكهربائي الذي يبدأ عنده انحلال الغشاء الأكسيدي وإعادة تأسيس الظروف الفعالة لسطح الفلز، جهد فلاد (Flade potential). وكلما كانت شدة التيار الحرج لتيار الإستقطاب

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (الافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

المصعدي ولجهد فليد عند وصول حالة الالافعالية أكثر انخفاضاً، كلما اتسع مدى مقاومة التآكل للفلز.

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تصنيف الخمول

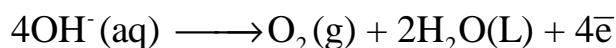
يمكن أن يصنف الخمول الى :

(أ) الخمول الكيميائي Chemical Passivity

ينتج هذا النوع من الخمول لعدد من المعادن مثل (الحديد Fe، الكوبلت Co، النيكل Ni، الكروم Cr، التيتانيوم Ti) وسبائك هذه المعادن عند معاملة المعدن بعامل مؤكسد قوي (مثل حمض النيتريك HNO₃، الكروميك....) لا يحدث أي تغيير مرئي (visible) لسطح المعدن ولكن تتكون طبقة رقيقة شبه موصلة من أكسيد المعدن.

ويمكن توضيح ذلك بالأمثلة التالية :

(أ) عند وضع قطب الحديد (Fe) في حمض نيتريك (HNO₃ conc.) مركز نجد أن التآكل (ذوبان المعدن dissolution of metal) يتوقف في الحال ويصبح جهد المعدن أكثر إيجابية (more noble) والنتيجة تكون طبقة من الأكسيد (Fe₂O₃) على سطح المعدن تحمي المعدن من التآكل. وفي هذه الحالة يكون التفاعل الأنودي (anodic reaction) هو تصاعد غاز الأكسجين نتيجة أكسدة أيونات الهيدروكسيد وليس ذوبان المعدن :



الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ب) عند وضع قطب الحديد (iron electrode) في ماء الصنبور (tap water) المحتوي على بيكرومات (ثنائي كرومات) البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$) نجد أن جهد قطب الحديد يصبح أكثر إيجابية (more noble potential). وهذا السلوك يشبه قطب الصلب (stainless steel) عند وضعه في ماء الصنبور فقط، وكأن معدن الحديد في وجود بيكرومات البوتاسيوم أصبح يسلك سلوك أيونات البيكرومات ($Cr_2O_7^{2-}$) على سطح معدن الحديد، والحديد يتأكسد وينتج طبقة تحمي المعدن تتكون من الأكاسيد المائية ($Cr_2O_3 + Fe_2O_3$).

لكن عند وضع قطب الحديد في ماء الصنبور الذي لا يحتوي على بيكرومات البوتاسيوم نجد أن جهده يصبح أكثر سالبية (more negative) بمرور الزمن. وفي نفس الوقت نجد أن قطب الصلب في ماء الصنبور جهده يصبح أكثر إيجابية (more noble) ويصبح القطب خاملاً (passive) (لماذا) لأن الأكسجين المذاب (dissolved oxygen) يعتبر عاملاً مؤكسداً مناسباً لتكوين طبقة واقية من الأكسيد على الصلب (protective film on stainless steel) والتي تصبح مشابهة تماماً لنفس الطبقة من الأكسيد التي تتكون على قطب الحديد في وجود بيكرومات البوتاسيوم ($K_2Cr_2O_7$). والشكل (٦٦) يوضح سلوك قطبي الحديد والصلب في ماء الصنبور فقط ، والحديد في ماء الصنبور المحتوي على (0.01 M) بيكرومات البوتاسيوم.

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

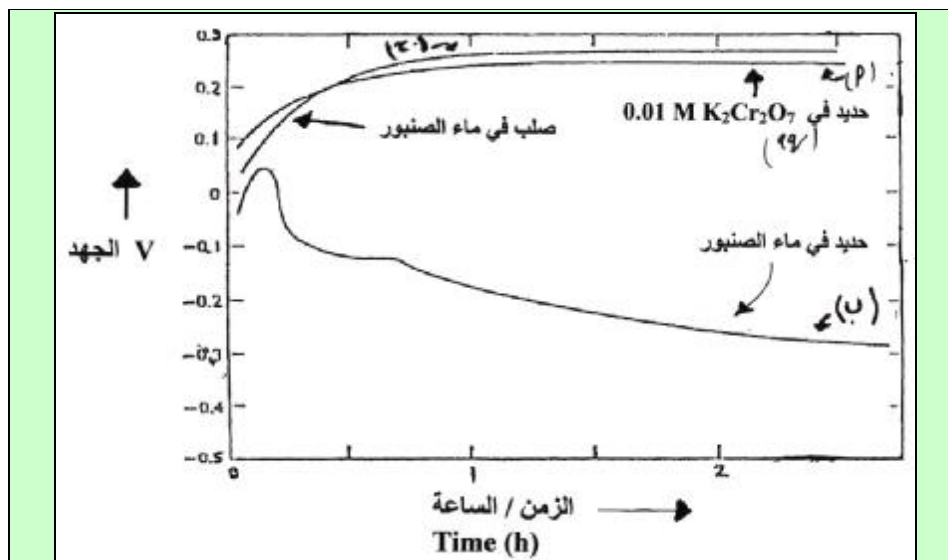


Fig. 66 : The potential, as a function of time, exhibited by iron in tap water and in a solution of $K_2Cr_2O_7$, and by stainless steel in tap water. Both stainless steel and iron in the potassium dichromate solution become passive as time proceeds because a protective film develops on their surfaces.

شكل (٦٦) : الجهد، كدالة للزمن، الناتج من :

(أ) تعرض الحديد لماء الصنبور المحتوي على ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$
 (ب) تعرض الحديد لماء الصنبور الخالي من ثنائي كرومات البوتاسيوم.
 (ج) تعرض الصلب - الفولاذ لماء الصنبور الخالي من ثنائي كرومات البوتاسيوم.
 كل من الفولاذ في الماء الخالي من ثنائي كرومات البوتاسيوم، والحديد في الماء المحتوي على ثنائي كرومات البوتاسيوم يصبح خاملاً مع مرور الزمن بسبب نمو فيلم أكسيدي يحمي هذه السطوح.

بعض المعادن والسبائك مثل (التيتانيوم، الصلب) تكتسب طبقة طبيعية من الأكسيد عند تعرضها للهواء.

خطر أيونات الهاليدات على الغشاء الأكسيدي

نجد في المحاليل التي تحتوي على هاليدات (Cl^- , Br^- , ...) لها قيمة أس هيدروجيني منخفضة (low pH) أن طبقة الأكسيد المتكونة على سطح

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الصلب ينفذ منها أيونات الهاليد (penetrated by halide ions) فيتآكل المعدن.

مزيد من القراءة

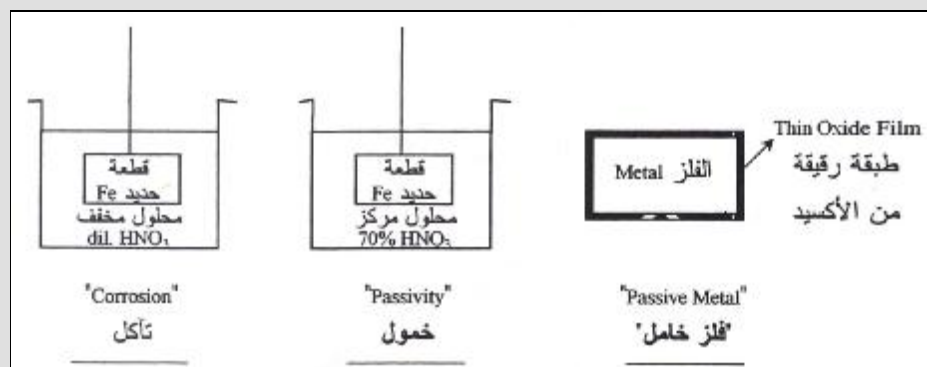
الخمول الكيميائي

Chemical Passivity

في هذا النوع من الخمول تتكون طبقة رقيقة من الأكسيد (thin oxide film) على سطح الفلز بواسطة المعالجة الكيميائية.

مثال توضيحي

على سبيل المثال عند غمر قطعة من الحديد في حمض النيتريك المخفف فإن التآكل للحديد يحدث عن طريق ذوبان الفلز المتصاعد وتصاعد غاز الهيدروجين. ولكن إذا غمرت قطعة الحديد في حمض النيتريك المركز (70 % أو أكثر) فإنه لا يحدث تفاعل (الغازات لا تتصاعد) و سطح الفلز يبقى لامعاً. وعليه فإنه يمكننا القول أن محلول النيتريك المركز يسبب خمولاً للحديد. هذا الخمول ينتج نتيجة تكون طبقة رقيقة (حوالي 50 Å) شديدة الالتصاق وشفافة من الأكسيد التي تغطي الطبقة تحت السطحية من الفلز وتمنع اتصال الفلز مع المحلول. وبالتالي فإن طبقة الأكسيد تحمي الفلز من التآكل. هذا النوع من الخمول يتم بواسطة استخدام كيماويات (مثل حمض النيتريك المركز) ولهذا يطلق عليه الخمول الكيميائي، (أنظر شكل ٦٧) توضح خطوات عملية الخمول الكيميائي.



شكل (٦٧)

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

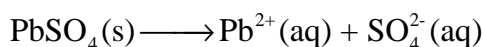
الخمول الميكانيكي

Mechanical Passivity

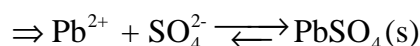
يتميز هذا النوع من الخمول للمعادن بتكوين طبقة فيلمية (عادة تكون غير ذائبة، سميكة، غير مرئية) على سطح المعدن وتتكون هذه الطبقة عندما يكون تركيز الأيونات في المحلول لبعض الأملاح شحيحة الذوبان أكبر من حاصل إذابة هذه الأملاح.

مثال توضيحي

عند وضع معدن الرصاص (Pb) في حمض الكبريتيك نجد في البداية ذوبان الرصاص (تآكل الرصاص) مكوناً أيونات الرصاص (Pb^{2+}). ونتيجة لتفاعل أيونات الرصاص (Pb^{2+}) مع أنيونات الكبريتات (SO_4^{2-}) يصبح حاصل ضرب تركيز الأيونات $[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$ أكبر من حاصل إذابة (solubility product) كبريتات الرصاص، لذلك نجد ترسيب طبقة مسامية من كبريتات الرصاص ($PbSO_4$) عديمة الذوبان على سطح المعدن وإيقاف تآكل المعدن ويصبح المعدن خاملاً.



$$[Pb^{2+}]_{total} \cdot [SO_4^{2-}] > K_{sp}$$



الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

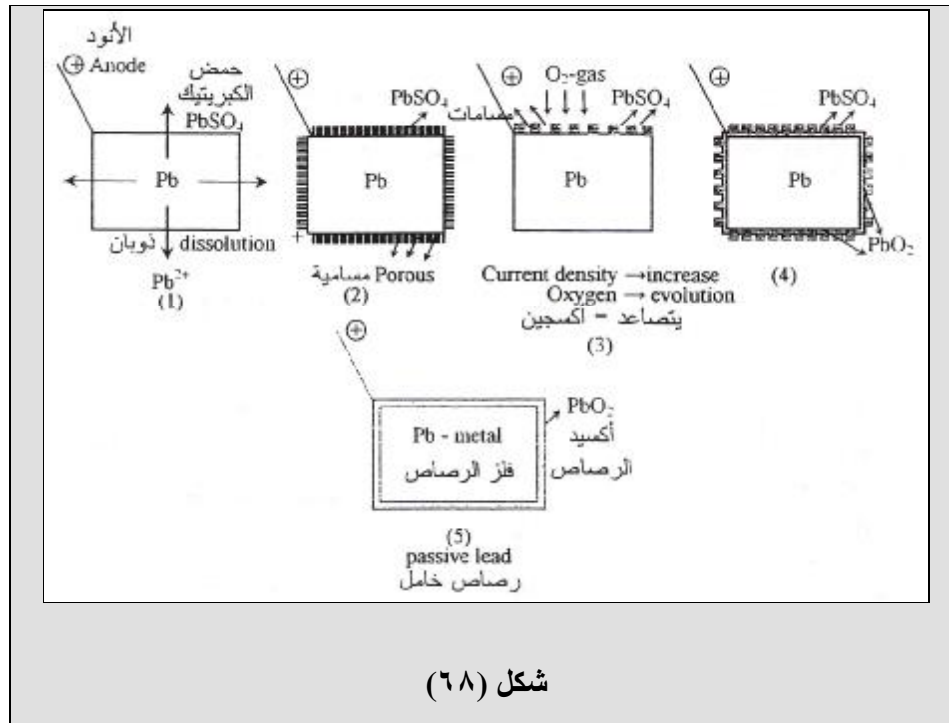
الخمول الميكانيكي

Mechanical Passivity

لو أن قطعة من الرصاص أستقطبت آنودياً في محلول حمض الكبريتيك المخفف من خلال دائرة استقطاب كهربائي فإن الرصاص يذوب بسرعة مكوناً أيونات رصاص (Pb^{2+}) في المحلول. هذه الأيونات تتفاعل مع أيونات الكبريتات (SO_4^{2-}) مكونة كبريتات رصاص ($PbSO_4$) التي تكون راسب أبيض غير ذائب على سطح الرصاص الأنودي في دائرة الإستقطاب. طبقة كبريتات الرصاص تكون مسامية وتسمح بالاتصال بين فلز الرصاص والمحلول الإليكتروليتي (H_2SO_4). طبقة كبريتات الرصاص تقلل من المساحة السطحية لقطب الرصاص الأنودي. وبالتالي فإن كثافة التيار الأنودي تزداد وهذا يؤدي إلى تصاعد الأكسجين (discharge of oxygen) مما يؤكسد الرصاص تحت طبقة كبريتات الرصاص، مكوناً طبقة من أكسيد الرصاص (PbO_2) فوق الفلز والتي تمنع زيادة ذوبان الرصاص. هذه الطبقة تسبب خمول الرصاص ويتصاعد الأكسجين على سطح الأكسيد نتيجة لأن توصيل طبقة الأكسيد يتم عن طريق الإلكترونات. خطوات الخمول الميكانيكي للرصاص يمكن تمثيلها في شكل (٤٢) كما يلي :

الفصل الثاني عشر: خمبول المعادن (اللافعالية)

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزازي



شكل (٦٨)

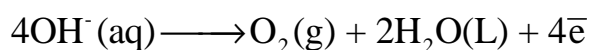
الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

(٣) خمول المعادن بواسطة الإستقطاب الأنودي

Passivity of Metals by Anodic Polarization

يمكن جعل المعدن خاملاً (passive) بواسطة التأثير الكهربائي أثناء الإستقطاب الأنودي (anodic polarization) فنجد أنه بإزاحة جهد المعدن في الإتجاه الموجب (more noble) أن جهداً معيناً (V_A) يحدث نقصاناً مفاجئاً للتيار (تيار الأنود) ويقل ذوبان المعدن ويقال إن المعدن حدث له خمول نتيجة تكوين طبقة من الأكسيد على سطح المعدن بحيث يقل معدل التآكل، وباستمرار زيادة الجهد في الإتجاه الموجب نجد أنه إما يتصاعد الأكسجين على الأنود :



أو يحدث كسر (breakdown) للأكسيد المتكون على سطح المعدن عند جهود عالية تبدأ عند V_B . والشكل (٦٩) يوضح كيفية الحصول على المعدن في الصورة النشطة (active state) وفي الصورة الخاملة (passive state).

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

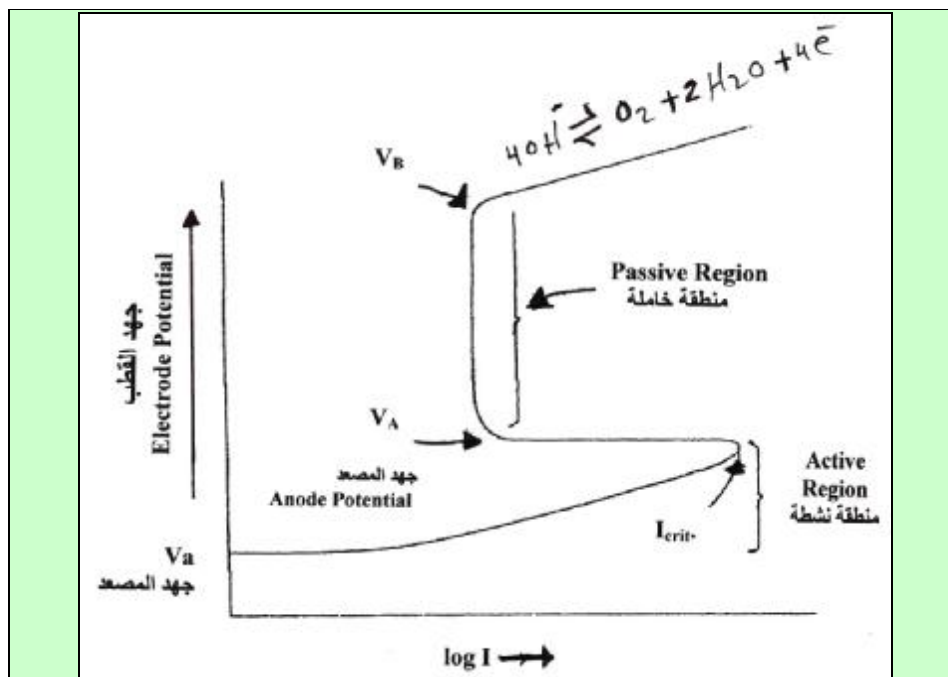


Fig. 69 : Passivation of an electrode by electrical means. When the electrode potential reaches a critical value (V_A), the current abruptly decreases as a result of the formation of a passive film, which is disrupted only at a much higher voltage (V_n).

شكل (٦٩) : خمول قطب بواسطة الطرق الكهربائية. عند وصول جهد القطب إلى قيمة حرجية (V_A)، فإن التيار ينخفض فجأة وبشكل حاد كنتيجة لتكوين فيلم خامل، والذي يكسر فقط عند الجهود العالية.

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

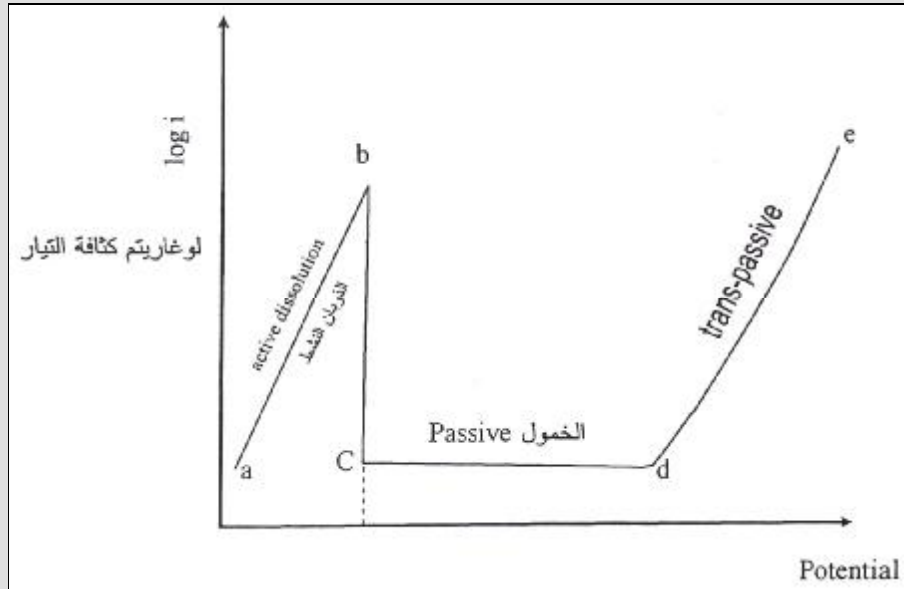
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مزيد من القراءة

الخمول الأنودي

Anodic Passivity

هذا النوع من الخمول يتم عن طريق استقطاب الفلز المراد خموله كأنود في خلية باستخدام محلول إلكتروليتي مناسب، على سبيل المثال خمول الحديد المستقطب أنودياً في محلول الكبريتيك، الفلز يبدأ في ذوبان نشط خلال خط تافل (ab) كما هو واضح من شكل (٧٠) التالي



شكل (٧٠)

من الملاحظ أنه عند النقطة b تبدأ طبقة الأكسيد في التكون (تتشابه مع الطبقة المتكونة في الخمول الكيميائي)، طبقة الأكسيد تسبب مقاومة لمرور التيار الكهربائي، مما يؤدي إلى اضمحلال التيار بسرعة خلال (bc).

والجهد المقابل للانخفاض المفاجيء لكثافة التيار يعرف بجهد الخمول (Ep, Passivating Potential)

ويعرف هذا الجهد أحياناً بجهد التسطیح (Flade Potential).

الفصل الثاني عشر : خمول المعادن (اللافعالية)

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ولقد أوضحت حسابات الثيرموديناميكا أن الأكسيد المتكون على سطح الحديد عند جهد الخمول يكون من النوع (Fe_2O_3). ويظل الفلز خاملاً خلال الخط (cd) الذي يتميز بثبات وانخفاض كثافة التيار بالرغم أن الجهد يزداد إلى قيم أكثر إيجابية.

المنطقة التي تتميز بالخط (cd) تكون معروفة بمنطقة الخمول (Passivation Region) حيث تحتوي على طبقة ثابتة من الأكسيد (Fe_2O_3) متكونة على سطح الفلز وهذا الأكسيد يكون موصل جيد للإلكترونات.

ازدياد جهد الأنود إلى جهد أكثر إيجابياً يؤدي إلى تصاعد غاز الأكسجين ويصبح تصاعده واضح بالعين المجردة عند النقطة (d).

تصاعد غاز الأكسجين يزيد من كثافة التيار خلال الخط (de) الذي يمثل ما يسمى بمنطقة بعد الخمول (Transpassive Region).

تصاعد الأكسجين ينتج من مرور الإلكترونات من أيونات (OH^-) إلى الأكسيد، ويتبع هذا باتحاد شق الهيدروكسيل (OH) لتكوين الأكسجين والماء. ويتصاعد الأكسجين على سطح الأكسيد.

الفصل الثالث عشر

طبقات الأكسيد الأنودية

على الفلزات الصمامية

ANODIC OXIDE FILMS ON VALVE METALS

الفصل الثالث عشر : طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثالث عشر

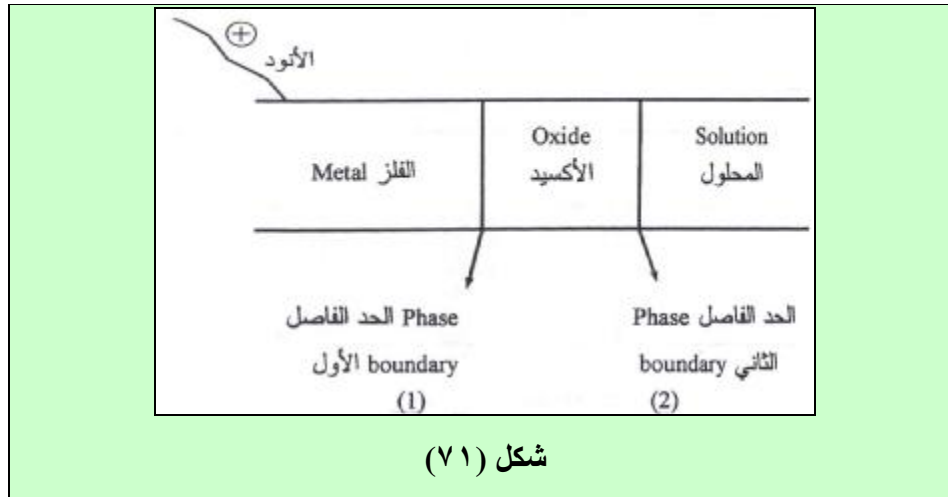
طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية

Anodic Oxide Films on Valve Metals

يسمى عدد من الفلزات بالفلزات الصمامية وذلك لسماحهم بالمرور الحر للتيار في اتجاه واحد (الاتجاه الكاثودي (Cathodic direction) ويعيق أو يمنع مرور التيار في الاتجاه الآخر (الاتجاه الأنودي (Anodic direction). ويرجع هذا إلى أن مرور التيار في الاتجاه الأنودي يحتاج إلى طاقة حرة كبيرة للتنشيط أكثر من مثلتها في الاتجاه الكاثودي.

ومن الفلزات الصمامية المثالية النيوبيوم (Niobium, Nb)، والتنتالوم (Tantalum, Ta). ومن الفلزات الصمامية الأقل مثالية التيتانيوم (Titanium, Ti)، الزركونيوم (Zirconium, Zr)، الألومنيوم (Aluminium, Al)، والتنجستن (Tungsten, W).

عندما تكون الفلزات الصمامية المثالية أنوداً في الإلكتروليت الذي لا يؤثر ذوبانياً على الفلز أو الأكسيد، فإن طبقة الأكسيد الرقيقة المتكونة على الفلز بواسطة تفاعلات الأكسدة الهوائية (Tarnishing Reactions) تنمو إلى سمك معقول (Considerable Thickness). (شكل ٧١)

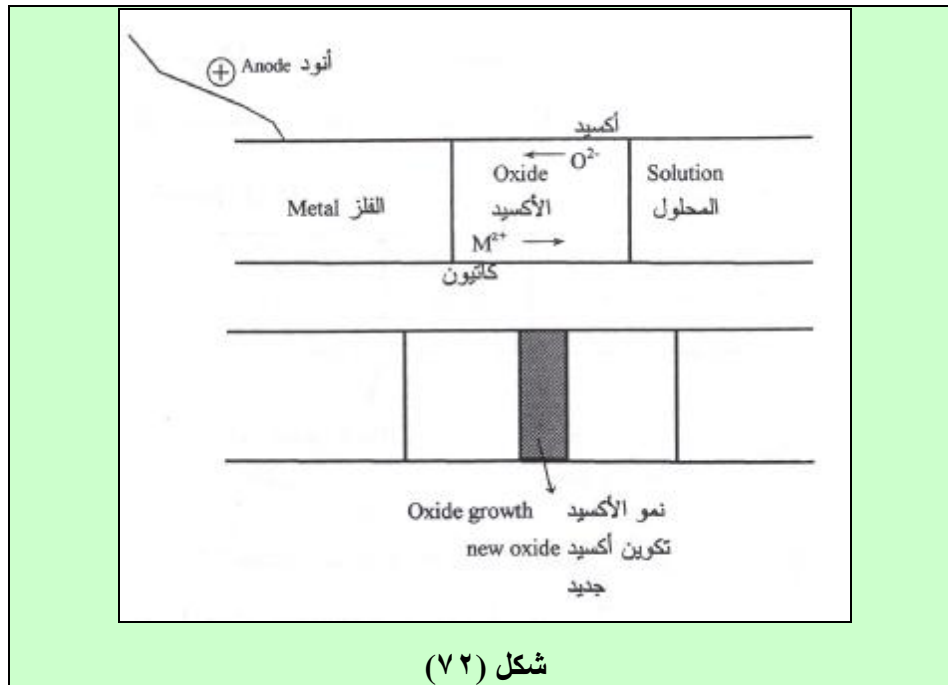


الفصل الثالث عشر : طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

من الملاحظ في الشكل (٧١) أن هناك نظام ثلاثي الأطوار (الفلز/الأكسيد/المحلول) (Metal/Oxide/Solution) بدين فاصلين بين الأطوار الثلاثة، الأول بين الفلز والأكسيد والثاني بين الأكسيد والمحلول. إن مرور تيار استقطاب أنودي في هذا النظام يؤدي إلى :

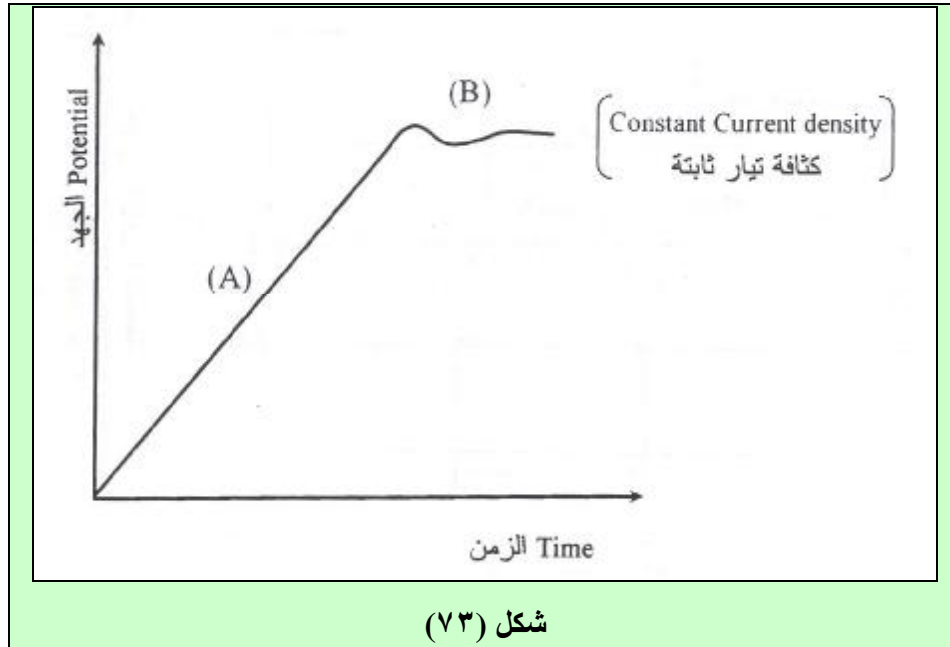
- (١) أكسدة الفلز إلى كاتيون الفلز الذي ينتقل خلال الحد الفاصل بين الفلز/الأكسيد وبعد ذلك خلال الأكسيد في اتجاه المحلول.
- (٢) نقل أنيون الأكسيد (O^{2-} anion) (الناتج من تفكك الماء عند الحد الفاصل بين الأكسيد/السائل (Oxide/Solution Boundary) خلال الأكسيد في اتجاه الفلز.
- (٣) الكاتيونات والأنيونات لهم أعداد نقل تميزهم في طور الأكسيد الصلب.
- (٤) تقابل الكاتيونات والأنيونات (O^{2-}) داخل طور الأكسيد يؤدي إلى تكوين أكسيد جديد مما يساعد في نمو طبقة الأكسيد، شكل (٧٢) يوضح نمو طبقة الأكسيد في كلتا الإتجاهين.



الفصل الثالث عشر : طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عند استقطاب الفلز الصمامي أنودياً (في محلول يساعد على نمو طبقة الأكسيد مثل حمض الكبريتيك) عند كثافة تيار ثابتة أي استقطاب تحت ظروف الجلفانوستاتيك (Galvanostatically) فإن جهد القطب المستقطب المقاس بالنسبة لقطب قياسي أو مرجعي مناسب يتبع مع الزمن المنحنى التالي (تغير الجهد مع الزمن) يوضح هذا التغير في الشكل (٧٣)



من الشكل (٧٣) يتضح أن الجهد يزداد خطياً مع الزمن خلال المنطقة A حتى يصل الى جهد عال (على سبيل المثال في حالة الفلزات الصمامية المثالية يصل الى 200 V). المنطقة A تكون مصاحبة بظهور ألوان متداخلة على سطح الفلز (أصفر، ذهبي، أزرق، أحمر....) هذه الألوان تدل على تكون طبقة الأكسيد على سطح الفلز وأن سمكها يزداد مع زيادة

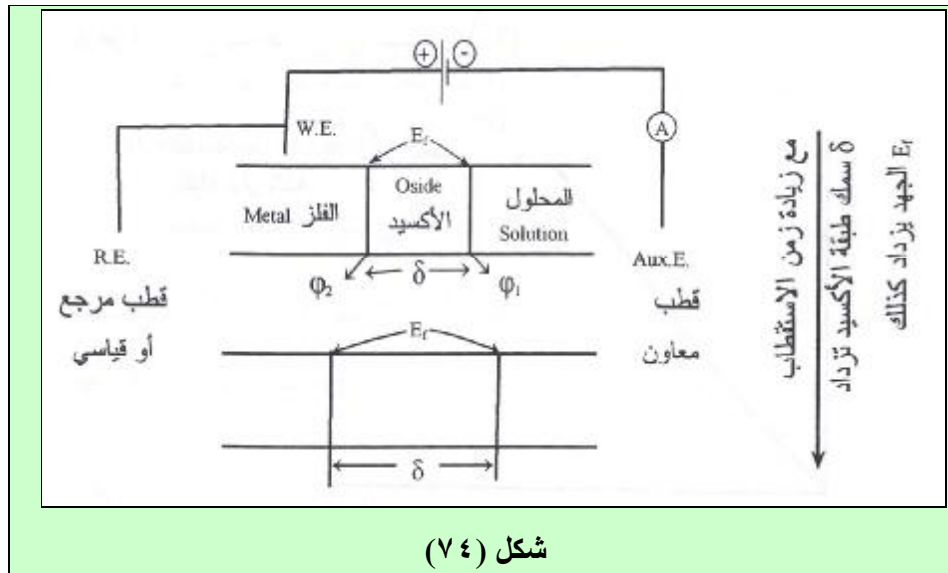
الفصل الثالث عشر : طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الجهد. ويعرف معدل زيادة الجهد مع الزمن عند كثافة تيار ثابتة (i) في منطقة (A) بأنه معدل تكوين الأكسيد (The Oxide Formation Rate) :

$$\left(\frac{dE}{dt} \right)_i = \text{Oxide formation rate} \dots \dots \dots (1)$$

يمكن توضيح ذلك من دائرة الإستقطاب التالية في شكل (٧٤)



في الدائرة الكهربائية القطب المرجع يظل متشابه ولو افترضنا أن الجهود (j_2, j_2) عند الحد الفاصل بين كل طورين تظل ثابتة أثناء مرور التيار فإن الزيادة في الجهد المقاس E مع الزمن تكون نتيجته للزيادة في فرق الجهد (E_f) خلال نمو طور الأكسيد (Growing Oxide Phase) مع الزمن نتيجة لاستهلاك تيار الإستقطاب في زيادة سمك طبقة الأكسيد. وعلى ذلك يمكننا القول بأن :

الفصل الثالث عشر : طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$E = E_f + j_1 + j_2 = E_f + \text{constant} \dots \dots \dots (2)$$

الزيادة في سمك طبقة الأكسيد (δ , Oxide Thickness) تتناسب تناسباً مباشراً مع الزيادة في الجهد E_f . وعليه فإن معدل تكوين طبقة الأكسيد (Oxide Formation or Growth Rate) أو نموها يمكن التعبير عنه بالآتي :

$$\left(\frac{d\delta}{dt} \right)_i \text{ or } \left(\frac{dE_f}{dt} \right)_i \text{ or } \left(\frac{dE}{dt} \right) \dots \dots \dots (3)$$

ثابت التناسب بين الزيادة في سمك طبقة الأكسيد (δ) والزيادة في الجهد Potential (E_f) يؤدي الى أن شدة المجال الكهربائي Electric (H) Field Strength (مقسوم الجهد على المسافة) خلال طبقة الأكسيد تكون مساوية إلى :

$$H = \frac{E_f}{\delta}$$

وتظل ثابتة في المنطقة A كلما كانت كثافة التيار الكهربائي (Current Density) ثابتة. ويمكن القول أن نمو طبقة الأكسيد تحت كثافة تيار ثابتة تكون تحت تأثير مجال ثابت (Constant Field Process).
العلاقة بين كثافة التيار (i) والمجال الكهربائي (H) في المنطقة (A) يمكن التعبير عنها بالقوانين اللوغارتمية (Exponential Laws) أبسطها يكون :

$$i = A \exp (BH) \dots \dots \dots (5)$$

الفصل الثالث عشر : طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حيث A و B ثوابت تعتمد على نوع الفلز والمحللول. ويلاحظ أننا نناقش العملية الأنودية ولذا فإن إشارة القانون اللوغاريتمي هي الموجبة.

سمك طبقة الأكسيد (δ) المتكونة في المنطقة (A) يمكن تحديدها بطرق عديدة منها الآتي :

(١) طرق ضوئية يطلق عليها (Ellipsometry) و (Interferometry)

(٢) عن طريق كمية الكهرباء فيما تسمى (Coulometry)

لو أخذنا الطريقة الكهروكيميائية (Coulmetric) : عند أي زمن t خلال نمو سمك طبقة الأكسيد (δ) تكون سمك هذه الطبقة مساوياً لسمك طبقة الأكسيد قبل الإستقطاب (δ_0 Prepolarization Thickness) نتيجة لتكونها في الهواء (وهي طبقة رقيقة جداً very thin سمكها حوالي 20 Å أو أقل) بالإضافة إلى الزيادة في السمك ($\Delta\delta$) الناتج نتيجة لمرور التيار (قياسات التيار (Coulometric) تؤدي إلى زيادة سمك طبقة الأكسيد المتكونة أنودياً) :

$$\delta = \delta_0 + \Delta\delta \dots\dots\dots (6)$$

للتيار الأنودي المستخدم لتكوين الأكسيد يمكننا القول أن :

الفصل الثالث عشر : طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\Delta\delta = \left(\frac{M}{SnF} \right)_{it} = r \cdot i \cdot t = r \cdot Q \dots\dots\dots(7)$$

حيث أن :

M : الوزن الجزيئي للأكسيد Molecular Weight of Oxide

S : كثافة الأكسيد Density of Oxide

N : عدد الفاراداي اللازم لتكون مول واحد من الأكسيد على سبيل المثال

(n = 10) لأكسيد التنتالوم Ta₂O₅

F : الفاراداي ويساوي تقريباً (96500 C).

r : حجم الأكسيد المتكون لكل كولوم (Volume of Oxide Formed
per Coulomb)

Q : كمية الكهرباء Amount of Electricity

بتحليل وحدات المعادلة السابقة (7) نجد أن :

$$\Delta\delta = \frac{g}{mol} \cdot \frac{cm^3}{g} \cdot \frac{mol}{Coulomb} \cdot \frac{Coulomb}{cm^2} = cm \dots\dots\dots(8)$$

قيمة (r) يمكن إيجادها بواسطة :

$$r = \frac{g}{mol} \cdot \frac{cm^3}{g} \cdot \frac{mol}{Coulomb} = cm^3/Coulomb \dots\dots\dots(9)$$

يجب التأكيد أن الكاتيونات والأنيونات فقط هي التي تنتقل في المنطقة (A) أي أن التوصيل أيوني (Ionic Conductance) ولا يوجد توصيل إلكتروني (Electronic Conductance). والوضع يكون مختلفاً في

الفصل الثالث عشر : طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

المنطقة (B) لمنحنى الإستقطاب تحت ظروف التيار الثابت (Galvanostatic Curve).

المنطقة (B) لمنحنى الإستقطاب تحت ظروف التيار الثابت توضح تدهور (Breakdown) لطبقة الأكسيد تبدأ في الحدوث، ويطلق على هذا التدهور (Dielectric Breakdown) ويظهر في صورة تذبذب (Oscillation) في الجهد وأحياناً في شكل شرارة (Spark) بين القطب المستقطب والمحلول. ويمكن القول أن المنحنى في المنطقة (B) يميل إلى الانحناء إلى أسفل في العلاقة بين الجهد والزمن، ويمكننا القول أن ميل العلاقة بين الجهد والزمن يقل وفي هذه المنطقة فإن طبقة الأكسيد تكون رمادية (Gray) وداكنة (Dull). ويرجع ذلك إلى وجود العيوب الميكانيكية (Mechanical Defects) في طبقة الأكسيد السميكة مما تؤدي إلى مرور الإلكترونات بين الفلز والمحلول من خلال الشقوق (Cracks) الموجودة في طبقة الأكسيد. عندئذ يمكن أن نقول أن التوصيل الإلكتروني (Electronic Conductance) الغير موجود في المنطقة (A) يكون موجود في المنطقة B.

تكوين طبقات الأكسيد الأنودية السميكة على الألومينيوم والمعروفة بالأكسدة الأنودية للألومينيوم (Anodizing Al) تكون إحدى العمليات الصناعية الهامة لتلوين الألومينيوم. أكسيد الألومينيوم يمكن تلوينه أنودياً في صورتين :

(١) (Barrier Oxide) أكسيد حدي الذي يكون غالباً غير بلوري (Amorphous) ويغطي سطح الألومينيوم بالكامل.

الفصل الثالث عشر : طبقات الأكسيد الأنودية على الفلزات الصمامية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٢) Porous Oxide أكسيد مسامي، ويتكون من أكسيد بلوري يحتوي على مسامات عندما يوجد النوعان من الأكسيد في نفس الوقت فإنه يعرف بالأكسيد المزدوج (Duplex Oxide). والمسامات في الأكسيد البلوري تسمح للصبغة العضوية أو الغير عضوية أن تدخل خلال المسام وبالتالي فإنها تغلقها (Sealed). كل أنواع الألوان يمكن تحقيقها بهذه الطريقة، بليونات من الدولارات تستخدم في صناعات الكسدة الأنودية للألومينيوم والعديد من الطرق التكنولوجية المتطورة لإنتاج الألوان المختلفة الثابتة للألومينيوم (الألوان التي لا تتأثر ولا يتغير لونها مع الوقت).

الفصل الرابع عشر: منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الرابع عشر

منحنيات التيار – الجهد

في خلايا التآكل

**CURRENT – POTENTIAL
DIAGRAMS IN CORROSION CELLS**

الفصل الرابع عشر: منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الرابع عشر

منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

Current – Potential Diagrams in Corrosion Cells

منحنيات التيار – الجهد مهمة جداً ومفيدة لدراسة الكيمياء الكهربائية وخاصة تفاعلات التآكل (corrosion reaction) ويمكن فهم الحقائق التالية باستخدام هذه المنحنيات وخاصة العوامل التي تؤثر على معدل التآكل (corrosion rate) والتيار التآكل.

١) المعدن المتآكل يشبه خلية جلفانية مغلقة (short-circuit)

وفيها تكون مقاومة الإلكتروليت صغيرة جداً، وإذا كان المعدن معزولاً كهربياً، فنجد أن معدل الأكسدة (rate of oxidation) لا بد أن يساوي معدل اختزال (rate of reduction)، وبالتالي نجد أن تيار الأنود لا بد أن يساوي تيار الكاثود.

والشكل (٧٥) يوضح لنا أن جهد الكاثود (cathode potential) يقل وجهد الأنود (anode potential) يزداد وذلك بسبب فوق الجهد (الإستقطاب polarization) لكل تفاعل منهما، وبمرور الزمن نجد أن فرق الجهد بين القطبين يقل حتى يصل إلى الصفر ويكون التيار في هذه الحالة وصل إلى أقصى قيمة وهو تيار التآكل، ويمكن الحصول عليه من تقاطع المنحنيين، كما هو موضح في الشكل (٧٥). ويكون الجهد المقابل لهذا التيار هو جهد التآكل (corrosion potential).

الفصل الرابع عشر: منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

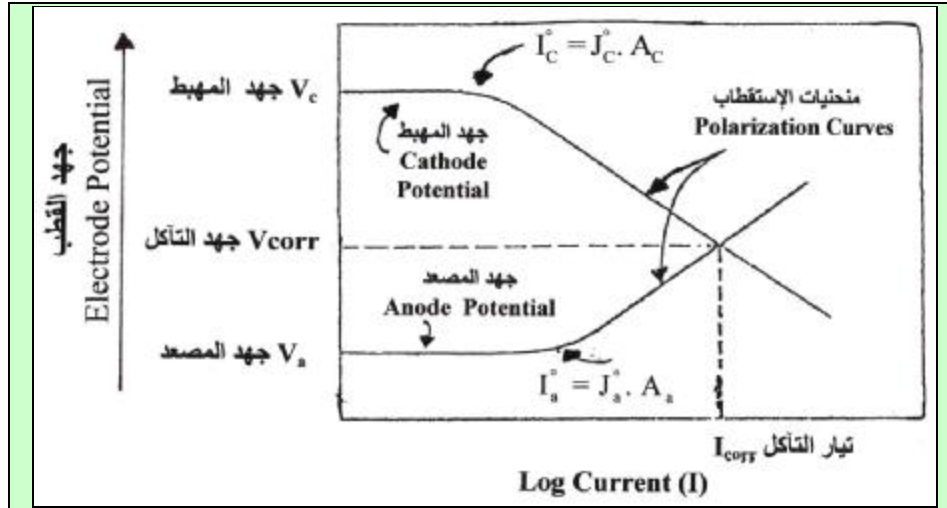


Fig 75 : The potential current relationship for anode and cathode reactions during corrosion. Activation polarization decreases the cathode potential and increases the anode potential at finite currents. The current increases until the cathode and anode potential curves intercept. The intersection point defines the steady state corrosion current (I_{corr}) and the corrosion potential (V_{corr}).

Note. Activation polarization becomes significant when (I_0) is exceeded for either electrode reaction; (I_0) is the product of the electrode area, A , and the exchange current density, (J_0).

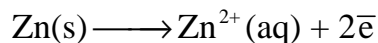
شكل (٧٥) : علاقة (الجهد – التيار) لتفاعلات مصعد ومهبط أثناء التآكل. الإستقطاب النشط ينقص جهد المهبط، ويزيد من جهد المصعد عند تيارات محددة. وترداد قيمة التيار حتى تتقاطع منحنيات جهد المصعد وجهد المهبط. وتعرف نقطة التقاطع بتيار التآكل الثابت (I_{corr})، والجهد المقابل هو جهد التآكل (V_{corr}). ويصبح الإستقطاب النشط ملحوظاً عند (I_0) تزيد لكلا تفاعلي القطبين. حيث أن (I_0) هي حاصل ضرب مساحة القطب (A)، وكثافة التيار التبادلي (J_0)

الفصل الرابع عشر: منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

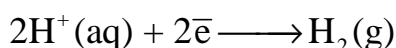
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن توضيح ما سبق بالمثال التالي :

عند وضع معدن الخارصين في محلول حامضي HCl، نجد أن الخارصين يتأكسد :



وأيونات الهيدروجين تختزل على سطح الخارصين :



وحيث أن الخارصين موصل بين الأنود والكاثود على سطح نفس المعدن، وأيضاً مناطق الأنود والكاثود متطابقة وعلى هذا تهمل المقاومة لحركة الإلكترون ولذلك يزداد التيار إلى أقصى قيمة (maximum value) عندما يكون فرق الجهد بين الأنود والكاثود يساوي صفراً.

الفصل الرابع عشر: منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٢) تأثير الإزدواج الجلفاني لقطب الخارصين مع البلاتين على معدل تآكل الخارصين :

بازدواج قطب الخارصين مع كاثود مثل معدن البلاتين نجد أن معدل تآكل الخارصين يزداد في الوسط الحامضي (علل) لأن كثافة التيار التبادلي لتساعد الهيدروجين على البلاتين أكبر بكثير من نفس القيمة على قطب الخارصين. ويزداد تيار التآكل بعد الإزدواج ليصبح :

$$I_{\text{corr}} (\text{Zn-Pt}) = I_{2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2} (\text{Zn}) + I_{2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2} (\text{Pt})$$

وبسبب أن كثافة تيار التبادل لتفاعل H_2 على Pt عظيمة، فإن معدل التآكل الكلي يكون بشكل تقريبي على الصورة :

$$I_{\text{corr}} \approx I_{2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2} (\text{Pt})$$

ويمكن توضيح ذلك في الشكل (٧٦)

الفصل الرابع عشر: منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

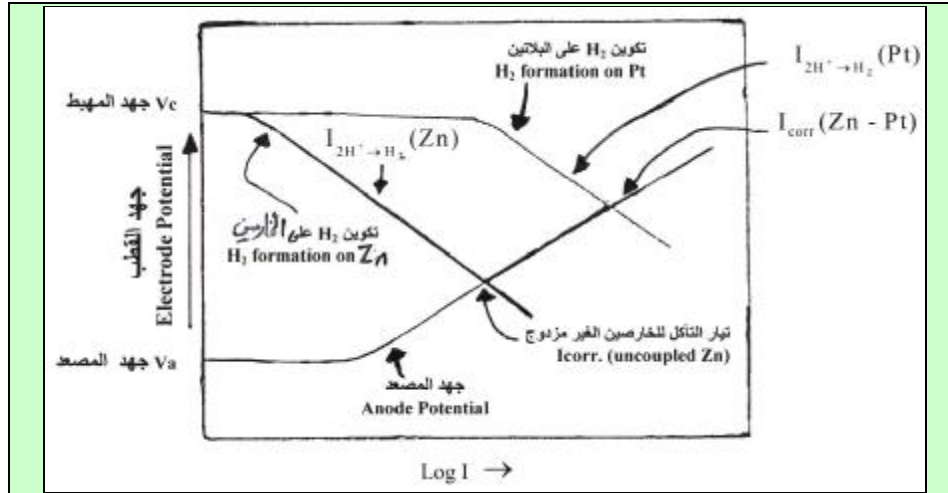


Fig. 76 : The effect of galvanic coupling of platinum with zinc on the corrosion rate of zinc. The intersection of the anode potential curve with the cathode potential curve for the hydrogen reaction on zinc defines the corrosion rate of uncoupled zinc in an acid solution. When the zinc is coupled to platinum in the same acid solution, the corrosion current increases to $I_{\text{corr}}(\text{Zn} - \text{Pt}) = I_{2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2}(\text{Zn}) + I_{2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2}(\text{Pt})$.

Because the exchange current density is much greater for the hydrogen reaction on Pt, the total corrosion rate is approximately $I_{\text{corr}} \approx I_{2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2}(\text{Pt})$.

شكل (٧٦) : تأثير الزوج الجلفاني المؤلف من (Zn, Pt) على تآكل الخارصين. تقاطع منحنى الجهد للمصعد والمهيبط لتفاعل الهيدروجين على الخارصين يعطي معدل التآكل للخارصين الغير مزدوج في محلول الحمض.

وعندما يزدوج Zn مع Pt في نفس المحلول الحمضي، يزداد تيار التآكل ليصبح :

$$I_{\text{corr}}(\text{Zn} - \text{Pt}) = I_{2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2}(\text{Zn}) + I_{2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2}(\text{Pt})$$

وبسبب أن كثافة تيار التبادل لتفاعل H_2 على Pt كبيرة، فإن معدل التآكل الكلي يكون

$$I_{\text{corr}} \approx I_{2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2}(\text{Pt})$$

الفصل الرابع عشر: منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٣) تأثير مساحة كل من الأنود والكاثود على معدل التآكل

مساحة كل من الكاثود والأنود لها تأثير كبير جداً على معدل التآكل فنجد أن كثافة تيار التآكل (corrosion current density) تكون صغيرة إذا كانت مساحة الأنود (anode area) كبيرة بالمقارنة مع مساحة الكاثود. وتكون قيمة كثافة تيار التآكل كبيرة إذا كانت مساحة الأنود صغيرة بالمقارنة بمساحة الكاثود.

مثال توضيحي

- نجد أن قطعة صغيرة من معدن الحديد (مصعد $E_{Fe}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$) على لوح كبير من النحاس (مهبط $E_{Cu}^{\circ} = +0.337 \text{ V}$) (large sheet of copper) تتآكل بسرعة كبيرة جداً.
- بوضع قطعة صغيرة من النحاس (مهبط $E_{Cu}^{\circ} = +0.337 \text{ V}$) على لوح كبير من الحديد (مصعد $E_{Fe}^{\circ} = -0.44 \text{ V}$) (large sheet of iron) نجد أن معدل تآكل الحديد صغير جداً.

والشكل (٧٧) يوضح تأثير مساحة الكاثود على تيار التآكل (corrosion current).

فزيادة مساحة الكاثود من (1 cm^2) الى (10 cm^2) نجد أن تيار التآكل يزداد من (I_B) الى (I_C) وذلك بسبب نقصان استقطاب الكاثود (cathode polarization) وبالتالي نقصان شدة التيار (current density) على الكاثود.

الفصل الرابع عشر: منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

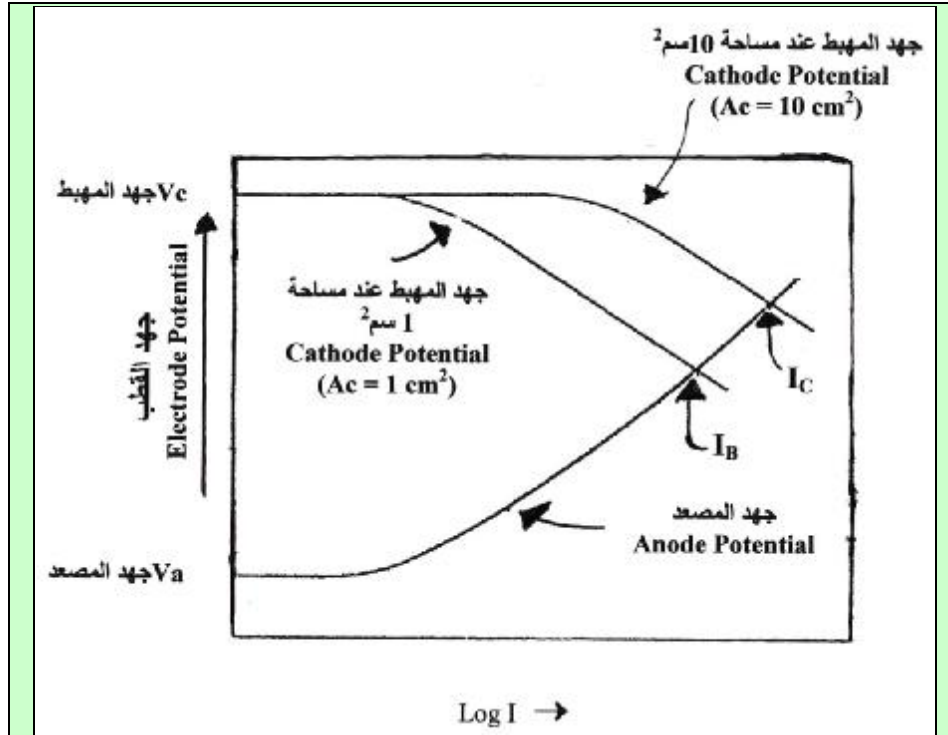


Fig. 77 : The effect of relative cathode area on the corrosion current. Increasing the cathode area from 1 to 10 cm² causes corrosion current to increase from (I_B) to (I_C) because the cathode polarization is decreased. The latter is a direct consequence of the decrease in current density at the cathode.

شكل (٧٧) : تأثير مساحة المهبط على تيار التآكل.

زيادة مساحة المهبط من (1 cm²) إلى (10 cm²) سبب زيادة في تيار التآكل من (I_B) إلى (I_C) بسبب أن استقطاب المهبط انخفض. انخفاض استقطاب المهبط هو نتيجة مباشرة لنقصان كثافة التيار على المهبط.

الفصل الرابع عشر: منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

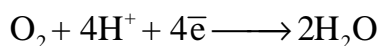
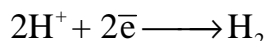
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٤) تنافس تفاعلين على قطب المهبط

نجد أن منحنيات الجهد – التيار تقدم شرحاً مفيداً في حالة تنافس تفاعلين على الكاثود وأيهما يفضل على الآخر.

مثال توضيحي

اختزال أيونات الهيدروجين واختزال الأكسجين في الوسط الحامضي.



ويحدث التفاعلان السابقان على الكاثود في تفاعلات التآكل فنجد أن الديناميكا الحرارية (thermodynamic) توضح أن اختزال الأكسجين يفضل لأن جهد قطب الأكسجين في الظروف القياسية تكون قيمته (1.23 V) وهذه القيمة أكبر من جهد قطب الهيدروجين كما هو موضح بالشكل (٧٨) ولكن الكيمياء الحركية (chemical kinetics) توضح لنا أن اختزال الهيدروجين ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$) هو السائد وهو المفضل على اختزال الأكسجين ($\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$) (علل) وذلك بسبب أن كثافة التيار التبادلي لتفاعل اختزال أيونات الهيدروجين (exchange current density of H^+ reduction) قيمته كبيرة جداً بالمقارنة بنفس القيمة لتيار اختزال الأكسجين وهذا موضح في الشكل (٧٨) ولكن في حالة المحاليل المتعادلة أو القلوية حيث يكون تركيز أيونات الهيدروجين صغيراً فيكون اختزال جزيئات الأكسجين هو السائد والمفضل.

الفصل الرابع عشر: منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

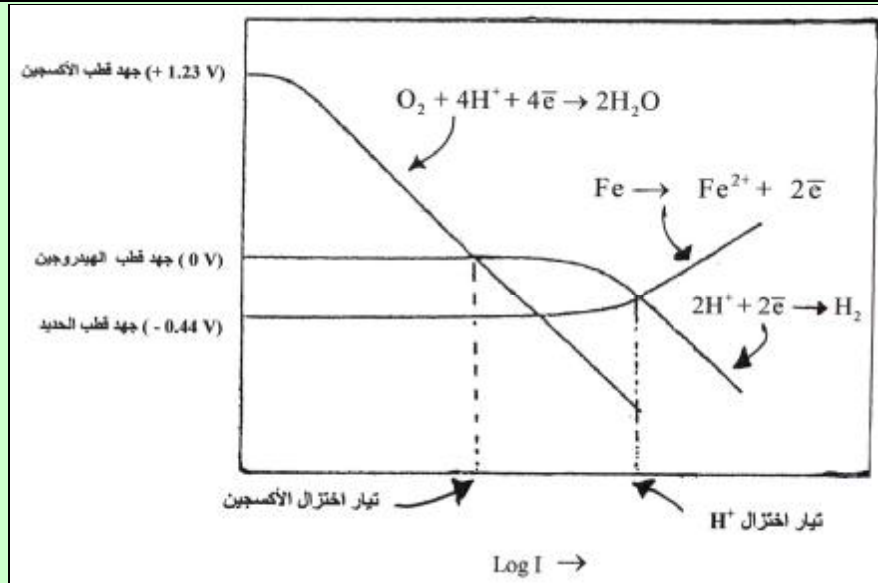


Fig. 78 : Potential current diagram showing that the hydrogen reduction reaction is favored over the oxygen reduction reaction in the aqueous corrosion of iron. Although thermodynamics favors the oxygen reduction reaction, the higher exchange current density for the hydrogen reduction reaction makes this the predominant cathode reaction.

شكل (٧٨) : الرسم البياني لجهد التيار يظهر أن تفاعل اختزال الهيدروجين مفضل على تفاعل اختزال الأكسجين في التآكل المائي للحديد. وبالرغم من أن الديناميكا الحرارية تفضل تفاعل اختزال الأكسجين ($O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$)، إلا أن ارتفاع كثافة التيار التبادلي لتفاعل اختزال الهيدروجين يجعله هو التفاعل السائد على الكاثود ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$).

الفصل الرابع عشر: منحنيات التيار – الجهد في خلايا التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٥) تأثير إضافة عامل مؤكسد على سطح الكاثود على معدل التآكل

وجود تفاعل إضافي على سطح الكاثود بسبب وجود عامل مؤكسد (oxidizing agent) يكون له تأثير كبير جداً على معدل التآكل.

مثال توضيحي

التآكل في الوسط الحمضي (corrosion in acidic solution) والذي يحتوي على أيونات حديدية (Fe^{3+}). ونجد أن تيار التآكل الكلي يساوي مجموع تيار الإختزال لكل من التفاعلين كما يلي :

$$I_{\text{corr}} = I_{(\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \longrightarrow \text{Fe}^{2+})} + I_{(2\text{H}^{+} + 2\bar{e} \longrightarrow \text{H}_2)}$$

وهذا يسبب زيادة معدل التآكل بصورة خطيرة بإضافة أيونات الحديد (III) الى وسط التآكل.

الفصل الخامس عشر: تآكل الأحياء الدقيقة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الخامس عشر

تآكل الأحياء الدقيقة

CORROSION MICROBIOLOGICAL

الفصل الخامس عشر: تآكل الأحياء الدقيقة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الخامس عشر

تآكل الأحياء الدقيقة

Corrosion Microbiological

يطلق على التآكل المسبب عن التفاعل الحيوي لمختلف الكائنات الحية الدقيقة اسم تآكل الأحياء الدقيقة. وتستطيع هذه الكائنات المجهرية أن تنشأ في بيئة تحتوي أو لا تحتوي على الأكسجين، ويمكن تصنيفها إما على شكل :

- كائنات حية دقيقة هوائية
- أو لا هوائية

وأهم هذه الكائنات المجهرية التي تسبب معظم الإنهيارات الناتجة عن التآكل :

- البكتريا المختزلة للكبريتات
- بكتريا الكبريت
- بكتريا الحديد والمنجنيز
- الأحياء الدقيقة القادرة على تشكيل أغشية حيوية مجهرية

الفصل الخامس عشر: تآكل الأحياء الدقيقة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(١) البكتيريا المختزلة للكبريتات Sulphate-Bacteria Reducing

إن أهم أنواع البكتيريا المختزلة للكبريتات هي المسمأة سبوروفيريو ديسالفوريكانز (sporovibrio desulfuricans). وتستطيع هذه البكتيريا أن تنمو فقط تحت الظروف اللاهوائية، وهي مسؤولة عن التآكل اللاهوائي الذي يحصل للحديد والفولاذ. وعلاوة على ذلك، فهي تتطلب كميات كافية من الكبريتات لتتغذى عليها وكذلك بعض المغذيات الخاصة. وهناك ظروف أخرى تشجع نموها مثل :

• درجة الحرارة المناسبة :

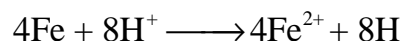
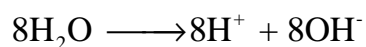
وتتراوح درجة الحرارة الملائمة ما بين (25 °C) إلى (30 °C)

• الأس الهيدروجيني (pH) الملائم للوسط :

وتتراوح القيمة المثلى ما بين (5 – 9).

ويعتقد أن ميكانيكية التآكل اللاهوائي للأحياء الدقيقة في حالة الحديد تنتج عن التفاعلات التالية :

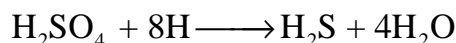
- إنحلال مصعدي للحديد :



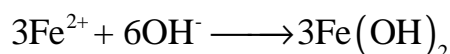
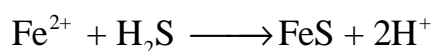
الفصل الخامس عشر: تآكل الأحياء الدقيقة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- إزالة استقطاب بفعل البكتيريا :



نواتج التآكل :



والنواتج الرئيسية لهذا التآكل هي كبريتيد الحديدوز (الأسود) وهيدروكسيد الحديدوز. ويكون التآكل في هذه الحالة شديداً ومركزاً.

٢) بكتيريا الكبريت Sulfur Bacteria

إن جميع بكتيريا الكبريت هي كائنات حية دقيقة هوائية، وأكثرها أهمية هي النوع المسمى ثيوباسيللاس (thiobacillus). ويوجد فقط نوع واحد منها غير هوائي يطلق عليه ثيوباسيللاس ثيوأكسيدانس (thiobacillus thio-oxidans) وهو مؤكسد كبريتي.

وتتميز بكتيريا الكبريت بقدرتها على أكسدة الكبريت في الخلايا مما ينتج عنه حامض الكبريتيك الذي يهاجم الحديد. وتنمو بكتيريا الكبريت بطريقة أفضل تحت الظروف الحامضية التي لها قيمة pH تتراوح ما بين (1) إلى (5).

الفصل الخامس عشر: تآكل الأحياء الدقيقة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٣) الكائنات الدقيقة للمنجنيز والحديد

Microorganism Manganese and Iron

تعتبر بكتيريا الحديد أهم مجموعة في مجال التآكل. وهي كائنات حية مجهرية هوائية وتعيش عن طريق إدخال أيونات الحديد والمنجنيز في خلاياها، حيث تهضم في وجود الأكسجين لتكون هيدرات غير قابلة للذوبان من ثاني أكسيد الحديد والمنجنيز، وبعد ذلك تقذف هذه النواتج من أجسام هذه الأحياء الدقيقة.

وتعيش بكتيريا الحديد في الماء الراكد أو الجاري على درجات حرارة تتراوح من (5 °C) إلى (40 °C) وعند قيمة pH تقع ما بين (4) إلى (10) ويتطلب ذلك أن يحتوي الماء على كمية صغيرة من الأكسجين الطليق المذاب فيه.

ويعتقد أن التآكل الناتج عن بكتيريا الحديد يكون مصحوباً بتكوين درنات (tubercles) تتألف بصورة رئيسية من أكاسيد الحديد المائية ومن بكتيريا الحديد التي تشكل تركيباً لبدياً (feltike) يغطي مناطق محدودة من سطح الحديد. وينتج عن هذا تكوين خلايا هوائية تفضلية تؤدي إلى تيار تآكل يسري بين موقع مستعمرة البكتيريا وسطح الحديد المجاور. وبالإضافة إلى ذلك، يعمل التركيب اللبدي لصفائح البكتيريا على جعل الدرنات قوية لدرجة كافية لمنعها من الانجراف بفعل الماء المتدفق. وبازدياد السمك، تحجب الدرنات بشدة هذه المنطقة من سطح الحديد عن التعرض لمزيد من الأكسجين، وهذا يؤدي إلى زيادة في التهوية الهوائية مما ينتج عن ذلك معدل أكبر للتآكل.

الفصل الخامس عشر: تآكل الأحياء الدقيقة

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٤) الكائنات الدقيقة المكونة لأغشية حيوية مجهرية

Microorganism – Forming Microbiological Films

تستطيع بعض الكائنات الحية الدقيقة، مثل البكتيريا، الفطريات، الطحالب... الخ، أن تشكل أغشية حيوية مجهرية على سطح الحديد. وتتميز هذه الأغشية بقدرتها على المحافظة على ميول التراكيز للأملاح المتحللة، الأحماض، والغازات على سطح الحديد، مما يؤدي إلى تكوين خلايا حيوية دقيقة محلية وبالتالي وقوع التآكل.

الفصل السادس عشر : تآكل الإجهاد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السادس عشر

تآكل الإجهاد

STRESS CORROSION

الفصل السادس عشر : تآكل الإجهاد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السادس عشر

تآكل الإجهاد

Stress Corrosion

التكسر بتآكل الإجهاد مصطلح يصف التأثير المشترك لإجهادات الشد وبيئة التآكل على فلز ما. ويمكن أن تكون الإجهادات متخلقة أو تؤثر من الخارج. وهناك العديد من انهيارات تآكل الإجهاد، وتشمل إجهادات متخلقة عالية يمكن أن تكون ناتجة من :

- التبريد غير المتساوي
- الترسيب وتحول الطور
- التصميم الرديء أو التشغيل البارد، واللحام.

ويتميز التكسير بتآكل الإجهاد بهجمة أو تأثير عالي التركيز يقع عندما يكون التآكل المنتظم أو الكلي منخفضاً جداً أو عالياً. والانهيار الناتج يكون عبارة عن كسر يشبه النوع الحاصل في حالة الفلزات المطلية ويمكن أن يظهر على شكل كسر حبيبي بيني أو حبيبي عابر. ويعتبر وجود كل من إجهاد الشد وبيئة التآكل ضروري لوقوع التكسير بتآكل الإجهاد الذي يتغير مع طبيعة محيط التآكل ومع التركيب الدقيق والشكل الهندسي لعينة الفلز. ويتطلب وقوع التكسير بتآكل الإجهاد قيمة عالية تقترب في القيمة من إجهاد الإذعان للمادة، ولكن توجد حالات عديدة يقع عندها الانهيار تحت تأثير إجهاد أصغر من إجهاد الإذعان.

الفصل السادس عشر : تآكل الإجهاد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وهناك دليل يبين أن معظم السبائك التجارية قابلة للتأثر بفعل التكسير بتآكل الإجهاد عندما تتعرض لإجهادات شد عالية وليبيئات تآكل معينة. أما الفلزات النقية فتظهر مناعة نسبية للتكسير بتآكل الإجهاد.

وقد وجد أن السبائك التي تظهر ميلاً نحو الترسيب الطوري على امتداد الحدود الحبيبي يمكن أن تتأثر بانهييار حبيبي عابر، ويعتمد ذلك على طبيعة محيط التآكل ومستوى الإجهاد.

وقد حاول العلماء وضع عدد من النظريات لتفسير ميكانيكية التكسير بتآكل الإجهاد ولكن لم تقدم واحدة منها تفسيراً كاملاً مرضياً للظواهر التجريبية.

ويعتقد بوجه عام أن تآكلاً إلكتروكيميائياً مركزاً يجب أن يقع على امتداد المسالك الضيقة، مكوناً بذلك مناطق مصعدية محلية بالنسبة للمناطق الأكثر مهبطية على سطح الفلز.

ويظهر أن وجود الإجهادات يولد انفعالات تؤدي إلى نطاقات موضعية محلية بالنسبة للمناطق الأكثر مهبطية على سطح الفلز.

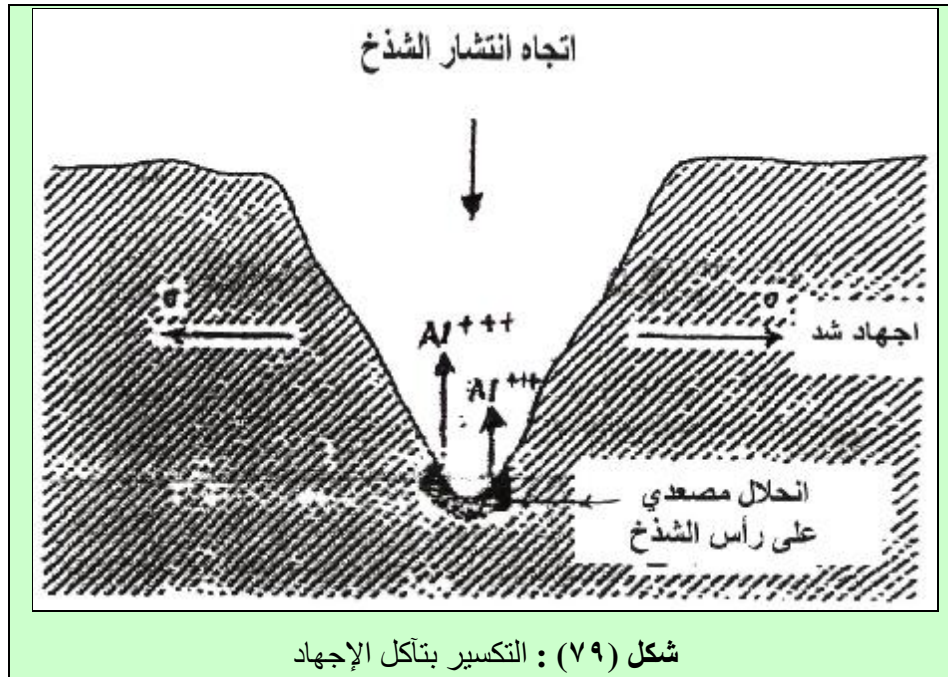
ويظهر أيضاً أن وجود الإجهاد يولد انفعالات تؤدي إلى نطاقات موضعية ذات طاقة زائدة. وتصبح هذه النطاقات فعالة كيميائياً لدرجة أنها تهاجم من قبل بيئة لطيفة تؤدي إلى تكوين بعض الشقوق. وتسبب هذه الشقوق في وجود الإجهاد إلى تكوين شذخ يعمل كمصدر لتركيز الإجهاد.

وتدل معظم الأدلة التجريبية أن الشذخ الناتج عن تآكل الإجهاد يأخذ في الانتشار تحت تأثير حوادث متتالية تقع بطريقة انزلاق الخطوة (slip-step). وعندما يمتد الشذخ يزداد الإجهاد على رأسه، شريطة أن يكون الإجهاد σ الخارجي ثابتاً. ويأخذ الشذخ في النمو والانتشار في

الفصل السادس عشر : تآكل الإجهاد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مستوى عمودي على اتجاه إجهاد الشد المؤثر حتى يقع الإنهيار (الشكل ٧٩) ويقف انتشار تمدد الشق عندما يتلاشى إما التآكل أو الإجهاد، مما يدل على أن كلا من التآكل أو إجهاد الشد يجب أن يؤثر في آن واحد حتى يتحقق انتشار الشذخ.



مثال توضيحي

يعمل تطبيق الحماية المهبطية على إيقاف الشذخ عن طريق إزالة التآكل ولكن عندما تزال الحماية المهبطية يبدأ التكسير مرة ثانية. ومن ناحية أخرى يمكن إزالة الإجهادات المختلفة بواسطة إجراء معاملة تليدين مناسبة تعمل على منع التكسير بفعل تآكل الإجهاد في حالة وجود بيئة تآكل أخرى. ويتغير الكسر من كونه حبيبي بيني إلى حبيبي عابر، معتمداً بذلك على عدة عوامل.

الفصل السادس عشر : تآكل الإجهاد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أما مصادر الإجهاد فتتغير بمقدار كبير، والشذخ لا يميز نوع المصدر، ولكن يميز فقط الإشارة والمقدار. وتستطيع بعض الإجهادات أن تسبب تكسراً في البيئة المناسبة، وتوجد حالات بيئية معينة تعمل على تسارع التكسير بتآكل الإجهاد.

مثال توضيحي

- في حالة المواد الفولاذية التي لا تصدأ وسبائك (Fe-Cr-Ni) الأخرى، يؤدي الترطيب والتجفيف الى تسارع التكسير بتآكل الإجهاد.
- التبخر المتكرر يعمل على زيادة التراكيز المحلية لأيونات الكلور، مما يسبب وقوع التكسير.
- ربما يسبب التسخين الدوري أو الصدمات الحرارية انهيار غشاء الأكسيد الواقى، مسبباً بذلك تسارع التكسير.
- ويعتقد أن جميع السبائك على وجه التقريب يمكن جعلها قابلة للتأثر بفعل التكسير من جراء تآكل الإجهاد في ظل بيئة معينة وتحت فعل إجهاد شد عال لدرجة كافية. ويتضمن الجدول (٥) بعض الحالات النموذجية.

الفصل السادس عشر : تآكل الإجهاد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

جدول (٥) : بعض حالات التكسير بتآكل الإجهاد

وسط التآكل	السبائك
محلول NaCl	سبائك القاعدة - ألومنيوم
محلول (NaCl + H ₂ O ₂)، ماء البحر، الهواء، بخار الماء	سبائك عالية القوة
محلول NaCl، K ₂ CrO ₄ ، جو مائي، ماء مقطر	سبائك القاعدة - مغنسيوم
بخار الأمونيا (غاز النشادر) ومحلول نشادري	سبائك النحاس الأصفر
محاليل أملاح الزئبق، أمينات (مشتقات عضوية من النشادر)، ماء	القاعدة نحاس (تشقق أني)
محلول تقصف بالمواد أو الصودا الكاوية NaOH، محلول NaOH-Na ₂ SiO ₃ ، محلول نترات الكالسيوم Ca(NO ₃) ₂ ، نترات الصوديوم NaNO ₃ ، H ₂ S حامض ماء البحر	فولاذ كربون - منخفض
محلول (NaCl + H ₂ O ₂)	فولاذ لا يصدأ كروميوم مرتفع
محلول ضارب بالملوحة وماء البحر	سلسلة 400
محلول (H ₂ S + NaOH)، محاليل المواد الكاوية، مزيج حامض الكبريتيك والنيتريك.	
محاليل كلوريدات فلزية (MgCl ₂ , ZnCl ₂ , LiCl, NaCl,...)	فولاذ لا يصدأ أوستينيتي
محاليل المواد الكاوية، محلول ضارب بالملوحة وماء البحر، محلول (NaCl + H ₂ O ₂)	سلسلة 300
محاليل قوية NaOH, KOH، مواد كاوية مصهورة	نيكل
محلول HF، محلول H ₂ SiF ₆ ، محلول أملاح الزئبق	مونل (سبيكة نحاس - نيكل)
محلول أسيتات الرصاص	الرصاص
كلورات الحرارة المرتفعة (مخاليط ملحية مصهورة محلول HCl وميثانول هيدروكربونات معالجة بالكلور	سبائك التيتانيوم

الفصل السابع عشر : التقصف الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السابع عشر التقصف الهيدروجيني

الفصل السابع عشر : التقصف الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السابع عشر

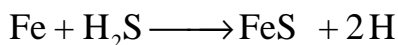
التقصف الهيدروجيني

يعرف التقصف الهيدروجيني بفعل أو تأثير الهيدروجين على الفلزات عند درجات الحرارة العادية، وينتج هذا التقصف عن فعل كيميائي أو الكتروكيميائي يقع على سطوح الفلزات تحت بيئات معينة. ومن هنا يجدر التمييز بين :

- تأثير أو هجوم الهيدروجين الذي يتضمن إجمالاً اختراق الهيدروجين في الفلز عند درجات الحرارة العالية.
- وبين التقصف الهيدروجيني.

ففي حالة التقصف الهيدروجيني الذي يختلف عن التكسير بتآكل الإجهاد يتكون الشذخ ليس نتيجة لتفاعل تآكل يقع على رأس الشذخ (انحلال مصعدي)، وإنما يتسبب من جراء انهيار ميكانيكي ينتج عن الفعل المزدوج لإجهادات الشد والتقصف المسبب عن اختراق الهيدروجين في الفلز (الشكل ٨٠).

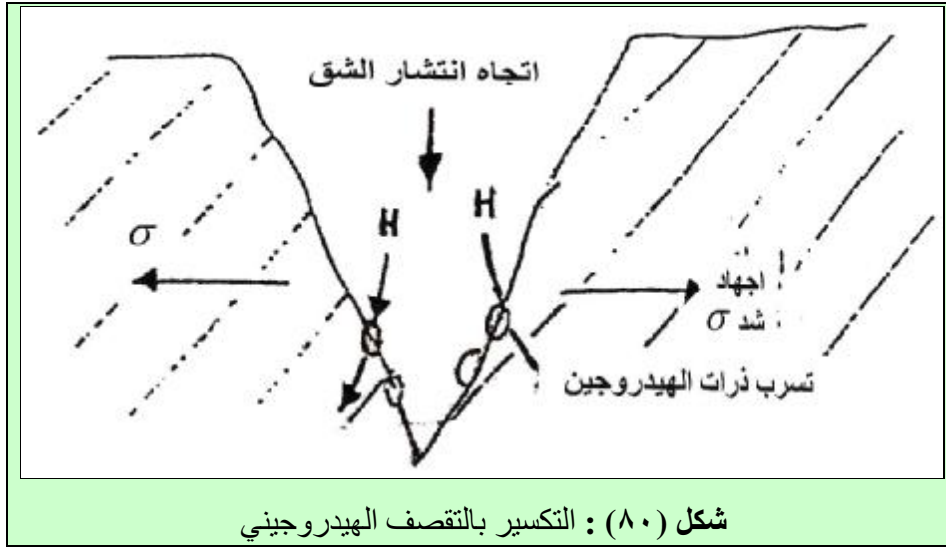
فعلى سبيل المثال، يسبب وجود المحاليل المائية من كبريتيد الهيدروجين (H_2S) في النظام انبعاث هيدروجين ذري على سطح الحديد حسب التفاعل التالي :



وينتشر الهيدروجين الذري المنبعث بسهولة في الفلز ويتجمع في الشواغر والإخلاعات أو الفجوات الكبيرة حيث يتحد ثانياً مكوناً الهيدروجين الجزيئي.

الفصل السابع عشر : التقصف الهيدروجيني

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



وهكذا نرى أن الهيدروجين الجزيئي يحصر بينما يستمر وصول ذرات هيدروجين جديدة مما يتسبب عن ذلك تراكم الهيدروجين الذري داخل الفجوات الموجودة داخل المواد وينتج عن هذا التراكم ضغط عال يمكن أن يزيد عن مقاومة الإذعان للمادة – ويسبب تبثراً (blistering) وصدوعاً وانخفاضاً كبيراً في مقاومتها.

وهناك سبب آخر للتقصف الهيدروجيني ينتج عادة من عمليات التآكل أو الحماية المبهطية التي يقع أثناءها انبعاث الهيدروجين عند المهبط، وتستطيع ذرات الهيدروجين المنبعثة عن المهبط أن تتخلل بسهولة لداخل الشبكة الفلزية حتى تشبع المادة وتجعلها عرضة للتقصف الهيدروجيني. ولهذا السبب لا تصلح الحماية المبهطية بوجه عام لحل أو تخفيف مشاكل تآكل الإجهاد خاصة على سطوح المواد الفولاذية الحديدية ذات القوة العالية.

الفصل الثامن عشر: التآكل بالاحت

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثامن عشر

التآكل الحثي

EROSION - CORROSION

الفصل الثامن عشر: التآكل بالاحت

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثامن عشر

التآكل الحثي

Erosion – Corrosion

تعريف

يقصد بظاهرة التآكل الحثي الهجوم المسبب عن التأثير المزدوج للتآكل والإهتراء الناتج عن التدفق الدوامي للغازات والبخار والسوائل وعن فعل حت الجوامد فوق سطح الفلز.

إن معدل التآكل يزداد بمقدار كبير عند تواجد الظروف الحثية والميكانيكية مثل :

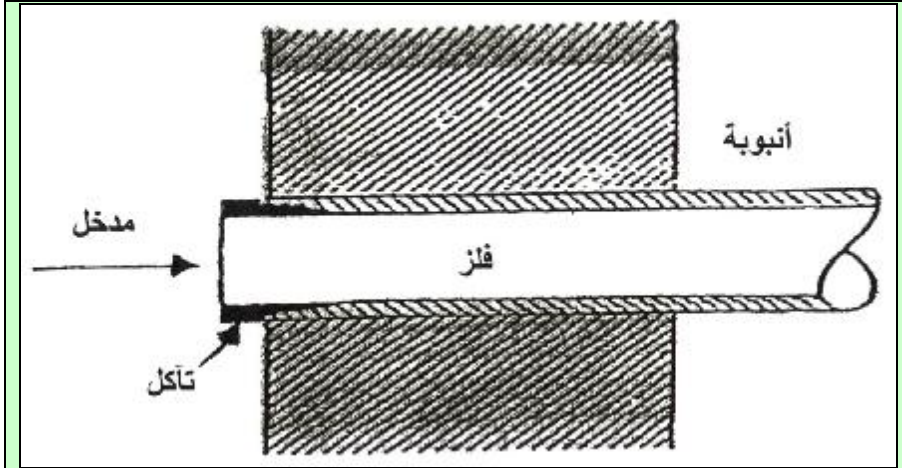
- السوائل التي تتحرك بسرعة عالية
- محاليل الجوامد العالقة
- الإضطراب المؤثر والإرتطام الموجه
- السرعة الكبيرة للوسط المتآكل يمكن أن تسبب برى الأغشية الواقية ومنع تراكم الطبقات العديمة الذوبان لنواتج التآكل على السطوح الفلزية وإزالة الطبقات بعد تكوينها (شكل ٨١)

وتنتج ظاهرة التآكل بالاحت بسبب انهيار الغشاء الواقي عند نقطة الإرتطام وعدم قدرته على إصلاح نفسه بنفسه تحت الظروف الموجودة. ويعمل الحث على إزالة الأغشية الواقية من المناطق المحلية على سطح الفلز، حيث يكون بذلك قد ساهم في تكوين خلايا الكهرونية

الفصل الثامن عشر: التآكل بالاحتكاك

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تفاضلية على هذه المناطق وفي الحفر الموضعية على النقط المصدعية للخلايا.



شكل (٨١) : هجمة ارتطام. المساحات المظلمة هي مناطق تآكل موضعي متسارع تسبب عن انهيار مستمر للغشاء الأكسيدي نتيجة لارتطام تيار السائل ذي السرعة العالية والجوامد العالقة، أو الفقاعات الغازية.

وتحدث ظاهرة التآكل بالاحتكاك بكثرة في :

- أنابيب التكثيف
- أنابيب التشكيل
- المهيجات أو الأسطوانات القاذفة من فتحاتها تيارات من السوائل أو الغازات التي تضرب الجدار الجانبي.

وتعتبر عمليات التآكل بالتجويف والإرتطام أو التآكل بالإحتكاك من احدى ظواهر التآكل بالاحتكاك.

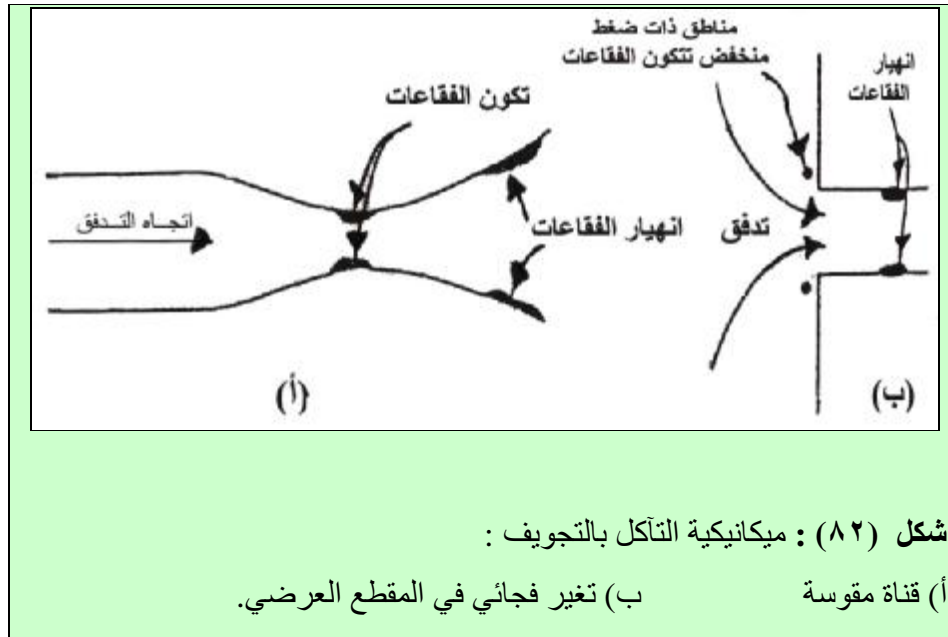
ينتج التآكل بالتجويف عن طريق تكوين فقاعات هوائية أو فجوات مملوءة بالبخر في المناطق ذات الضغط المنخفض من السائل المتدفق. فعندما يمر

الفصل الثامن عشر: التآكل بالحث

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

السائل بسرعة من منطقة ضغطها منخفض إلى منطقة ضغطها مرتفع، كما هو الحال في دافعات الضخ المروحية، مسببة بذلك اهتراءً للفلز عن طريق الحك والحث. وتتولد الفقاعات في المناطق التي يأخذ الضغط الأستاتيكي فيها بالتناقص ليأخذ قيمة تقل عن ضغط البخار السائل. وتفيد الحسابات أن الإنهيار السريع للفقاعات الدقيقة يولد ضغوطاً دقيقة تتراوح من 207 الى 345 MPa

وبتكرار الإندفاعات على هذه الضغوط يحصل تلف سطحي كبير للمادة يكون عادة على شكل حفر. وتعمل عملية التجويف على توليد اهتزاز أو صوت شديد يحدث انهياراً للفقاعات ويخفض من كفاءة الضخ. الشكل (٨٢)



الفصل التاسع عشر: التآكل بالإحتكاك

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل التاسع عشر

التآكل بالإحتكاك

FRETTING CORROSION

الفصل التاسع عشر: التآكل بالإحتكاك

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل التاسع عشر

التآكل بالإحتكاك

Fretting Corrosion

يقع التآكل بالإحتكاك أو الحك على سطوح التماس بين السطوح الفلزية المحملة عالياً عندما تتعرض لحركات اهتزازية صغيرة نسبياً. ويجب أن تكون هذه السطوح الفلزية :

- معرضة لأحمال كبيرة متلاصقة أو متماسة حتى تؤدي الإهتزازة المؤثرة على السطح الفاصل إلى ضرب أو حك سطح الفلز نفسه.

- كما يجب أن يتواجد أيضاً مقدار صغير من الإنزلاق بين هذه السطوح.

وينتج عن هذه العملية تمزيق للأغشية الواقية عند سطوح التماس، تاركة مكانها بقعاً غير محمية من الفلز المنشط. ويمكن أن تسبب البقع المنشطة تأثيراً جلفانياً أو فعلاً تركيزياً للخلية، مسببة بذلك حفراً أو خدوشاً صغيرة على منطقة التماس.

ومن الأمثلة المألوفة على تآكل الإحتكاك آثار الحك والتماس المشاهدة على :

- سطوح كرات ومحامل التدوير
- قضبان التوصيل
- المسامير
- أعمدة الدوران ووصلات الربط.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل العشرون السيطرة على التآكل الفلزي

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل العشرون السيطرة على التآكل الفلزي

أولاً : الإختيار الجيد لمواد الإنشاء والتشييد

يمكن التحكم في عملية التآكل وذلك بانتقاء المواد التي تتأثر متأثراً محدوداً بفعل الوسط الأكل المحيط بها. وعلى الرغم من أن معظم التركيز فيما سبق كان عن التآكل الفلزي، فإن ذلك لا يجعلنا ننساق إلى أن الحل الوحيد لمشكلة التآكل يكمن في البعد عن استخدام الفلزات وإبدالها بمواد لا فلزية لا تتعرض لهذا التآكل الفلزي. وقد يكون ذلك صحيحاً في بعض الأحيان، ولكنه ليس كذلك في غالبية الأحيان، وذلك لأنه لا يوجد سوى عدد محدود من المواد غير الفلزية والتي تملك من خواص المتانة والقابلية للسحب والطرق والنثي والتشكيل مثلما تملك الفلزات والسبائك الفلزية كال فولاذ مثلاً.

فمثلاً البوليمرات تكون :

- أضعف وأكثر ليونة وأقل مقاومة لفعل الأحماض والقواعد العضوية
- كما أنها تكون عرضة لظاهرة الإنتفاخ والتأثر بفعل المذيبات العضوية
- وهي كذلك مقيدة إلى حد كبير بالحدود الحرارية التي يمكن استخدامها فيها.

- يعتبر الرصاص (Pb) من الفلزات المقاومة لتأثير حامض الكبريتيك المخفف إذا كان الحامض راکداً أو ساكناً ولكنه سرعان ما يتأثر بفعل

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحامض إذا كانت هناك حركة لمحلول الحامض أو الفلز نفسه داخل الحامض أو في ملامسته.

- يتميز الألومينيوم (Al) بمقاومته الجيدة للأحوال والتأثيرات الجوية المختلفة.
- يستخدم القصدير (Sn) كأوعية أو أنابيب لحفظ الماء المقطر النقي جداً والمستخدم في قياسات التوصيل الكهربائي – ذلك أنه في هذه الظروف يكون خاملاً تماماً.
- يمكن استعمال الفولاذ العادي في حفظ حمض الكبريتيك المركز إلا أن المخفف منه والمشبع بالهواء يتفاعل مع الفولاذ بسهولة.
- فلز التيتانيوم (Ti) يمكن الاستفادة منه في مقاومة المحاليل. كما يستخدم التيتانيوم وسبائكه في الأغراض التي تتعرض لظروف الأكسدة الشديدة.
- النيكل والنحاس وسبائكها تستخدم تحت الظروف الاختزالية أو غير المؤكسدة، بينما السبائك المحتوية على فلز الكروم فإنها تستخدم للظروف المؤكسدة.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : ظروف التعديل

مما سبق وضحنا أنواع خلايا التآكل والتي تتكون على سطوح الفلزات بسبب ظروف مختلفة ولاحظنا أن تركيز أيونات القطب المتآكل وكذلك تركيز الأكسجين لهما تأثير كبير على معدل التآكل بالتالي فإن أي عامل من شأنه أن يؤثر بصورة مباشرة على أي من هذين التركيزين يؤثر بصورة مباشرة على معدل التآكل.

أمثلة توضيحية

- يتوقع عند طرد الهواء من المراحل البخارية أن يؤدي ذلك إلى انخفاض التآكل. إلا أن هذه الطريقة لا تستخدم بصفة عامة ذلك أنه في كثير من الأحيان يكون تواجد الأكسجين ضرورياً حتى يمكن أكسدة الفلز أكسدة سطحية كي يتكون غشاء من الأكسيد يقي الفلز شر التآكل ويكسبه في نفس الوقت صفة السلبية، وبالتالي فإن تقليل تركيز المواد الآكلة الأخرى الموجودة بالوسط قد يكون أكثر فائدة من تقليل تركيز الأكسجين في الوسط.

- إزالة أيونات الكلور (Cl^- ions) تكون مفيدة في المجالات التي يكون وجوده فيها عاملاً في التعجيل بعملية التآكل.

- في بعض الأحيان يوصى بخفض درجة الحرارة كلما أمكن ذلك لا سيما في الحالات التي يكون فيها ارتفاع درجة الحرارة مؤدياً إلى زيادة معدل التآكل، ولكن خفض درجة الحرارة لا يوصى به في الحالات التي ينخفض فيها معدل التآكل برفع درجة الحرارة وذلك كما هو الحال في

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عملية التآكل بفعل ماء البحر حيث يؤدي الإرتفاع في درجة الحرارة إلى قلة ذوبان الأكسجين وبالتالي تقلل قابلية التآكل بفعل ماء البحر.

- ومن العوامل الأخرى التي تساعد في التقليل من معدل التآكل هو إضافة المعوقات (inhibitors) التي تقوم بتعويق التفاعل الأنودي أو الكاثودي أو كليهما، وتكون النتيجة تعطيل عملية التآكل ككل.
وإذا كانت هذه المعوقات تعوق التفاعل الأنودي سميت بالمعوقات الأنودية، وإذا كانت تعوق التفاعل الكاثودي تسمى بالمعوقات الكاثودية.
وهناك نوع ثالث يسمى بمعوقات الإمتزاز وفي هذا النوع تحدث عملية امتزاز للمعوق عند السطح الفاصل بين الفلز والوسط الآكل، مما يؤدي الى عزل سطح الفلز عن الوسط الآكل وبالتالي يقلل عملية التآكل.
- وهناك طريقة أخرى للتقليل من معدل التآكل هي طريقة إضافة المسممات مثل أملاح الزرنيخ (As) والانتيمون (Sb) التي تسمم المراكز النشطة على السطح فتعوق تصاعد الهيدروجين عند الكاثود وبالتالي تعطل من عملية التآكل ككل.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزید من القراءة

مثبطات التآكل Corrosion Inhibitors

تستخدم المثبطات لتقليل معدل التآكل على سطح الأنود وذلك بإضافتها إلى وسط التآكل.

تعريف

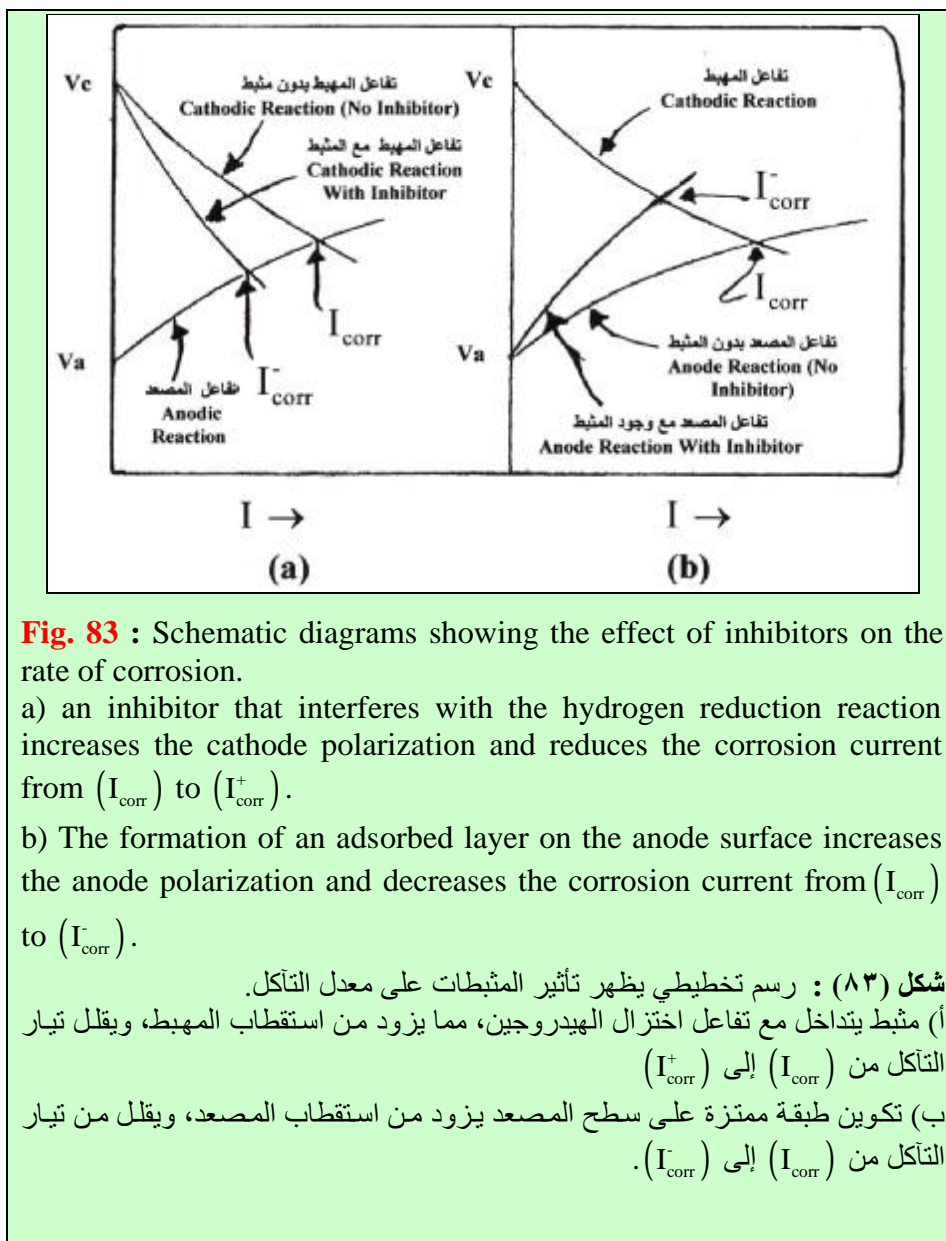
المثبطات هي مواد تضاف إلى وسط التآكل وتؤدي إلى زيادة الإستقطاب (leads to greater polarization) على سطح الأنود أو سطح الكاثود وذلك بتدخلها مع تفاعل الأنود أو الكاثود أو الكاثود والأنود معاً وبهذه الطريقة يقل تيار التآكل من (I_{corr}) إلى (I_{corr}) وبالتالي يقل معدل التآكل كما هو موضح في الشكل (٨٣) لكل من الأنود والكاثود.

طريقة عمل المثبطات وأنواعها :

- بعض المثبطات تؤدي إلى رفع فوق جهد الهيدروجين (η_H) على سطح الكاثود فيتوقف التفاعل الكاثودي $(2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2)$ إلى حد ما وبالتالي يتوقف التفاعل الأنودي.
 - بعض المثبطات تغطي سطح الكاثود أو الأنود بتكوين طبقة رقيقة (forming a film) وتعزل المعدن عن وسط التآكل.
 - بعض المركبات العضوية القطبية (certain polar organic compounds) يحدث لها امتزاز قوي على سطح المعدن (strong adsorption on metal surface) وتحميه من التآكل.
- والمثبطات تكون مؤثرة باستخدام تركيزات قليلة منها والمفروض أنها لا تلوث الوسط المحيط (should not contaminate the environment).
- وعامة نجد أن المثبطات مفيدة في الأنظمة المغلقة مثل :
- الغلايات (boilers)، الغسالات (laundry equipment)
- الرديترات (radiators)، وسيلة النقل (automobile)

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثالثاً : التغطيات

هناك أنواع عديدة من التغطيات التي تستخدم لتغطية الفلز أي عزله عن الوسط الآكل وبهذه الطريقة يمكن تقليل معدل التآكل. وهذه الأنواع تقسم إلى ثلاثة أقسام رئيسية :

(أ) التغطيات الفلزية.

(ب) التغطيات غير العضوية.

(ج) التغطيات العضوية.

(أ) التغطيات الفلزية :

تعريف :

التغطيات الفلزية عبارة عن طبقة متمزة رقيقة من فلز أقل ميلاً للتآكل يغطي بها سطح فلز آخر أكثر ميلاً لعملية التآكل. وهي بهذه الطريقة تعمل كعازل بين الفلز الأصلي والوسط الآكل فتقلل من عملية التآكل.

هناك نوع من التغطية يتم اختيارها بحيث تكون التغطية نفسها من فلز أكثر نشاطاً بحيث تتصرف كأنود عند تعرضها لفعل الوسط الآكل وتتآكل هي نفسها بينما يتصرف الفلز الأصلي – والذي يتم إحداث التغطية عليه ككاثود ولا يتآكل وتكون النتيجة النهائية تحت هذه الظروف أن يذوب ويتآكل الفلز المغطي بينما يحفظ الفلز الذي يتم تغطيته دون تآكل ويعني ذلك أن تكون التضحية بالتغطية مقابل الاحتفاظ بالفلز الأصلي دون تآكل ولذلك يسمى هذا النوع من الوقاية من التآكل بالوقاية بالتضحية.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وهناك العديد من الطرق لتطبيق التغطيات الفلزية بعضها يغطي تغطيات سميكة والبعض الآخر يغطي تغطيات رقيقة، وتتغير كفاءة التغطية حسب الطريقة المستخدمة لإتمام هذه التغطية على السطح الفلزي.

مثال توضيحي

عندما يرش الفولاذ الغير قابل للصدأ بطبقة من الألومينيوم فإن هذه الطبقة تستطيع أن تقي هذا النوع من الفولاذ شر التآكل الجوي في ظروف حرارية تصل إلى (815°C). ولذلك فغالباً ما تغطي سبائك الألومينيوم ذات المتانة العالية بطبقة رقيقة من الألومينيوم النقي مكونة جداراً واقياً ضد التآكل الناشيء عن الإجهادات والتي غالباً ما تصيب هذا النوع من السبائك.

وفي بعض الأحيان قد يؤدي تدهم طبقة التغطية الواقية الى التعجيل في عملية التآكل. وهذه الناحية يجب أن تؤخذ بعين الاعتبار عند اختيار التغطيات، مثل تغطية الفولاذ بطبقة من القصدير (Sn) لعمل طلاء بالقصدير أو تغطية بالزنك (Zn) لعمل الحديد المجلفن. ولو أن لكل منهما تفاعله الذي يتميز به عند حدوث خدش على السطح. فإذا ما خدش سطح مطلي بالقصدير فإننا نجد أن الحديد المطلّي بالقصدير المخدوش يتآكل بمعدل أعلى من الحديد الغير مطلّي عندما يخدش بصورة مماثلة.

وهناك سببان لذلك وهما :

- القصدير أكثر كاثودية (أقل نشاطاً – أكثر نبلاً) من الحديد وعليه فإنه يكون مع الحديد خلية تآكل غير مرغوب فيها يكون فيها الحديد الظاهر كنتيجة للخدش هو الأنود وهو يمثل مساحة صغيرة بينما القصدير يمثل

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

- الكاثود الذي يشكل مساحة كبيرة وعليه تكون أيضاً نسبة المساحة غير متكافئة مما يؤدي الى أن التآكل يحدث بعمق أكبر عند الخدش.
- ويكون الموقف معكوساً بالنسبة للحديد المغطى بالخارصين، فالحديد هو الذي يتآكل إذا ما حدث خدش في طبقة الخارصين الواقية، وفي هذه الحالة فإن نسبة المساحة سوف تكون عكس الحالة السابقة حيث تكون مساحة الأنود كبيرة جداً بالنسبة لمساحات الكاثود مما ينجم عنه تيار تآكل صغير وعليه تكون عملية التآكل بطيئة جداً.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ب) التغطيات الغير فلزية الغير عضوية :

في بعض الأحيان تغطي الفلزات بطلاء غير فلزي وغير عضوي ومن هذه التغطيات التغطية بالمينا، وهذه التغطيات تتصف بالنعومة والمظهر الجميل.

استخدامها :

تستخدم هذه التغطيات للأدوات المنزلية وصنابير وأحواض الحمامات وتشمل هذه التغطيات أيضاً تغطية الفولاذ بالزجاج مثل ذلك المستخدم في المفاعلات المبطنة بالزجاج، وتتميز هذه التغطيات بأنها تقاوم فعل الأحماض والقلويات الكيميائية بصفة عامة.

شروط جعل التغطية الغير فلزية الغير عضوية لتكون وثيقة الالتحام بجسم الفلز :

- لكي تكون هذه التغطيات وثيقة الالتحام بجسم الفلز المغطى لا بد من :
- اختيار التراكيب الخاصة بها اختياراً خاصاً يختلف من فلز إلى آخر.
- يجب أن يتم الاختيار بحيث يكون معامل التمدد الحراري للتغطيات الغير فلزية والغير عضوية مقارباً لمعامل التمدد الحراري للفلز المغطى، لأن وجود اختلاف بين المعاملين يؤدي الى حدوث شروخ وتصدعات في التغطية يظهر من تحتها الفلز الأصلي في مساحات صغيرة وفي هذه الحالة يحدث التآكل بمعدل أشد مما لو كانت هذه التغطيات غير موجودة كما وضحنا ذلك سلفاً (حالة التغطية للفولاذ بالقصدير).

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مساويء التغطيات الغير عضوية الغير فلزية

من مساويء التغطيات الغير عضوية الغير فلزية أنها تحتاج الى درجات حرارة مرتفعة لتطبيقها على سطح الفلز مما يجعلها باهظة التكاليف.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ج) التغطيات العضوية :

وتنقسم الى :

١) التغطيات العضوية المؤقتة :

وتتم عن طريق تغطية الجسم بالشحوم، وتستخدم أثناء الشحن والتخزين للقطع الاحتياطية، ويمكن إزالة طبقة الشحم في أي وقت بمذيب مناسب. إلا أن هذه التغطية العضوية المؤقتة لا تصلح لحماية الفلزات في الأجواء :

- ذات درجات الحرارة المرتفعة لأن الشحوم تنصهر بفعل الحرارة.
- التي تتواجد فيها أبخرة المذيبات لأن تلك الأبخرة سوف تؤدي إلى إذابة الشحوم وإزالتها عن جسم الفلز مما يعرضه الى فعل الجو الآكل.

٢) التغطيات بالبويات

تختلف البويات اختلافاً بيناً من حيث التركيب ولكنها غالباً ما تكون من وسط عضوي عبارة عن :

- زيت قابل للجفاف
- أو راتنجات صناعية يعلق بها اللون مثل أكسيد التيتانيوم (TiO_2) ذي اللون الأبيض وكبريتيد الأنثيمون (SbS) ذي اللون الأخضر والأزرق والبروسي.

ويمكن تخفيف الخليط بمذيب عضوي حتى يسهل استخدام البوية على السطح بصورة متجانسة. وعندما يتم تطبيق البوية على السطح يتطاير

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

المذيب العضوي بالتبخّر وإذا ما استخدم الزيت القابل للجفاف فإنه يتأكسد بفعل أكسجين الجو ويكون طبقة صلبة ملاصقة تماماً لسطح الفلز. أما إذا استخدمت الراتنجات الصناعية فلا يحدث في هذه الحالة أكسدة وتكون عملية التصلب نتيجة تبخر المذيب فقط.

مدى صلاحية غشاء البوية لحماية ووقاية الفلز

يتوقف مدى صلاحية هذا الغشاء من البوية لعملية حماية ووقاية الفلز من التآكل على مدى استعداد هذا الغشاء لمقاومة نفاذ الأكسجين وبخار الماء إلى سطح الفلز.

قياس معدل التآكل لفلز مدهون ببوية

يمكن قياس معدل التآكل لأي فلز مدهون ببوية معينة عن طريق دراسة مدى نفاذية هذا الغشاء من البوية.

طرق التأكد من الوقاية التامة من التآكل بالتغطية بالبويات

هناك طريقتان للتأكد من الوقاية التامة من التآكل بالتغطية بالبويات وهما :
(أ) أن تكون طبقة البوية سميكة بحيث لا تسمح بنفاذ الماء والأكسجين ولذلك يفضل تطبيق البوية على أربع طبقات.
(ب) أن يعالج سطح الفلز قبل عملية الطلاء حتى تزال الأكاسيد ونواتج التآكل والشحومات حتى تعطى فرصة لأن تلتصق البوية تماماً على سطح الفلز.

محاسن التغطية بالبوية :

- (١) رخص وسهولة تطبيق البويات.
- (٢) رخص وسهولة إعادة تصليح ما ينهار منها.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مساويء التغطية بالبوية

(١) أنها رديئة التوصيل للحرارة كما أنها تتأثر بها ولذلك يحدد استخدامها عند درجات الحرارة العادية.

(٢) معامل التمدد الحراري لها صغير أي أصغر من معامل التمدد الحراري للفلزات مما يؤدي إلى حدوث تشققات نتيجة تغير درجات الحرارة بين الصيف والشتاء. ومن خلال هذه التشققات يظهر الفلز الأصلي الذي يتعرض للتآكل من خلال هذه التشققات وبعمق أكبر مما لو كانت هذه البوية غير موجودة.

(٣) لا تقاوم البوية فعل القلويات أو الأبخرة الحامضية بدرجة كافية، على أنه توجد بعض البويات ذات الإستعمال المحدد وهذه تكون غالبية الثمن مثل البويات المقاومة لفعل الحرارة وهي عبارة عن راتنجات صناعية ذات درجة بلمرة معينة ومضاف الى خلطتها عامل مساعد يعمل على زيادة درجة البلمرة عند التطبيق حتى يصبح البوليمر فراغياً غير قابل للإنصهار، ولكن يلاحظ أن هذه البويات تتعرض للإحتراق إذا ما ارتفعت درجة الحرارة عند حدود معينة.

وهناك بويات تسمى بالبويات البحرية وأهم ميزة لها أنها تقاوم فعل ماء البحر ولذلك تستخدم في المنشآت البحرية وفي دهان وتغطية السفن، والبويات التي تستخدم في تغطية السفن لا بد وأن تكون قاتلة وسامة للحشف البحري – النباتات البحرية التي تنمو على جسم السفينة – لأن ذلك الحشف يزيد من مقاومة الماء لحركة السفينة مما يقلل من سرعتها. وعليه فإن هذه البوية تؤدي غرضين :

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- حماية جسم السفينة الفلزي من التآكل بفعل ماء البحر
- التخلص من الحشف البحري، لذلك يحتوي هذا النوع من البويات في تركيبه على أملاح النحاس والفسفور السامة للحشف البحري.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

الحماية بالطلاء

Protecting by Coating

وينقسم إلى طلاء معدني وطلاء غير معدني :

(أ) الطلاء المعدني :

يستخدم لحماية المعادن من التآكل وذلك بإضافة طبقة من الطلاء تمنع اتصال المعدن بوسط التآكل. والطلاء المعدني يتم باستخلاص الطلاء الكهروكيميائي (electroplating). ومن الأشياء المهمة في هذه الحالة المسامية (porosity) لأنه إذا تمت حماية المعدن بواسطة معدن آخر جهده أكثر إيجابية (more noble potential) نجد أن تآكلاً سريعاً يحدث للمعدن المطلوب حمايته إذا وجد ثقب في الطلاء (when the plating is punctured) لأن مساحة الأنود تكون صغيرة جداً بالمقارنة بمساحة الطلاء الذي يمثل الكاثود، وهذا الوضع يجعل كثافة تيار التآكل تكون كبيرة (favors a large corrosion current density) ولذلك يجب ملاحظة عدم وجود أي ثقوب في الطلاء وذلك بزيادة سمك طبقة الطلاء. ومن أمثلة هذا النوع الصلب المغطى بالكروم (chromium plated steel).

(ب) طلاء غير معدني non-metallic coating

وينقسم الى :

(١) الطلاء باستخدام البويات Painting

الطلاء باستخدام البويات هو طلاء غير معدني يستخدم لعزل المعدن المطلوب حمايته عن وسط التآكل وذلك بتكوين طبقة على سطح المعدن. ولكي يكون الطلاء متماسكاً على المعدن لا بد من تنظيف سطح المعدن قبل الطلاء بإزالة أي أكاسيد، شحوم، نواتج تآكل. وسمك الطلاء مهم جداً لكي نقلل المسامية بقدر الإمكان.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٢) الفسفة Phosphating

هي نوع آخر من الطلاء غير المعدني، ويتكون المحلول المستخدم في الطلاء أساساً من أملاح الفوسفات المعدنية وحمض الفوسفوريك وبوضع المعدن المطلوب حمايته في هذا المحلول يحدث له تآكل ولكن ناتج التآكل يكون الفوسفات الغير ذائبة (Insoluble Phosphate) التي تتماسك على سطح المعدن وتحميه من التآكل.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

سادساً : التصميم

لما كان التآكل يشكل مشكلة أساسية في العمليات الصناعية ويكلف المبالغ الطائلة، لذلك بدأ المهندسون التصميميون في وضع هذه المشكلة في مقدمة العوامل التي تدرس عند وضع التصاميم لأية عملية صناعية شأنها في ذلك شأن الخواص الميكانيكية والحرارية والكهربائية والإقتصادية التي تدرس بدقة من قبل المهندسين التصميميين.

قواعد عامة كفيلة عند تطبيقها بتقليل خطر التآكل

بالرغم من أن دراسة التآكل والعوامل المسببة له والطرق التي يجب أن تتبع للتعليل من خطره تحتاج الى خبرة المتخصصين في هذا المجال إلا أن هناك قواعد عامة يمكن أن تتبع تكون كفيلة عند تطبيقها بتقليل خطر التآكل إلى حد كبير إن لم يكن في بعض الأحيان تجنبه بصورة نهائية ومنها :

(١) عند التصميم لا بد من إضافة نسبة معينة الى السمك المحسوب على أساس متانة الفلز والإجهادات الميكانيكية التي سوف يتعرض لها، وهذا السمك الإضافي يتحدد بمدى تعرض هذا الفلز لفعل التآكل، ولتعويض ما يتآكل فعلاً، ويطبق هذا المنهج عند تصميم الأنابيب والمفاعلات.

ويتوقف مقدار هذا السمك الإضافي ، والذي يضاف لتعويض النقص في السمك بفعل التآكل، على المعدل الذي يتآكل به الجسم الفلزي بفعل الوسط الآكل الذي يخدم فيه إضافة إلى العمر الأدائي أو العمر الوظيفي المقدر لهذا الجسم الفلزي.

ويقصد بالعمر الأدائي أو العمر الوظيفي تلك الفترة الزمنية المطلوب من الجسم الفلزي فيها أن يؤدي عمله بأمان قبل أن يستبدل بغيره.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويتوقف معدل التآكل في الأوساط المختلفة للفلزات، والسبائك المختلفة في معظم كتب الهندسة الكيميائية التي تتعرض لعملية تصميم المعدات والوحدات الصناعية.

(٢) عند تصميم المفاعلات والأحواض وغيرها من الأوعية تكون عملية اللحام أفضل من عملية البرشمة وذلك لتجنب تآكل الفجوات.

(٣) إذا كان لا بد من استعمال طريقة البرشمة فيجب أن تكون مادة البرشام كاثودية بالنسبة للصفائح الفلزية المستخدمة في تنفيذ المنشأ المطلوب. وإذا كان هناك ضرورة لربط فلزين مختلفين من حيث الجهد الكهربائي فإن ذلك يجب أن يتم عبر حلقة عازلة لتجنب تكون خلية تآكل عند نقطة الإتصال بين الفلزين المختلفين تعجل وتسهل حدوث عملية التآكل.

(٤) يوصى دائماً باختيار فلزات ذات جهد قطبي متشابه في جميع أجزاء هيكل المصنع وبصورة عامة يجب تجنب استخدام الفلزات المختلفة من حيث الجهد القطبي لأن ذلك يعجل من عمليات التآكل.

(٥) يجب تصميم الأحواض والأوعية والمفاعلات بحيث يمكن تفريغها تماماً وتنظيفها بسهولة دون بقاء المحاليل في الزوايا والأركان حتى لا يؤدي ذلك لحدوث تآكل موضعي.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٦) عند التصميم يجب مراعاة المرونة في استبدال الأجزاء التي تتعرض للتآكل مثل المضخات والمقليات لأن هذه المواد تكون في حالة تلامس مباشر مع الوسط الآكل.

٧) يجب مراعاة عدم وجود انحناءات حادة في الأنابيب أو الزوايا في الأوعية والمفاعلات التي تمر بها السوائل الآكلة عند التصميم لأن ذلك يؤدي إلى نوعين من التآكل أحدهما كيميائي والآخر ميكانيكي يسمى تآكل البري.

٨) يوصى بتجنب التسخين الموضعي عند تصميم أجهزة التسخين لأن الإرتفاع الموضعي في درجات الحرارة يؤدي إلى تولد إجهادات في هذه المنطقة نتيجة للتمدد الحراري وهذه الإجهادات تؤدي إلى التعجيل بالتآكل والإنهيار.

٩) يجب تجنب الفجوات عند تصميم حوامل الأجهزة والمعدات كما يجب إعداد أماكن للتصفية حول الخزانات، كما يراعى أن تكون الخزانات مسطحة القواعد تسمح دائماً بتراكم الأوساخ والرطوبة والمواد الغير مرغوبة فيها تحت هذه القواعد وبالقرب من حوافها ولذلك في التصميم يجب مراعاة أن تكون القواعد مقوسة ومرفوعة بحوامل مناسبة.

١٠) يجب التخلص من الهواء المتداخل مع السوائل، وهذا الإجراء يكون بالغ الأهمية عند مداخل المضخات وريش المقليات، إلا أن هذا الإجراء يصبح غير مرغوب فيه إذا كانت مواد الإنشاء أو التشييد من فلزات أو سبائك لها صفة السلبية.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(١١) يجب اختيار الموضع المناسب للمصنع من حيث تأثير المؤثرات الجوية كالرياح والأمطار وكذلك تأثير الغازات الصناعية المتولدة من مصانع أخرى لأن كل ذلك يؤثر على معدل التآكل.

سابعاً : الحماية الأنودية والكاثودية

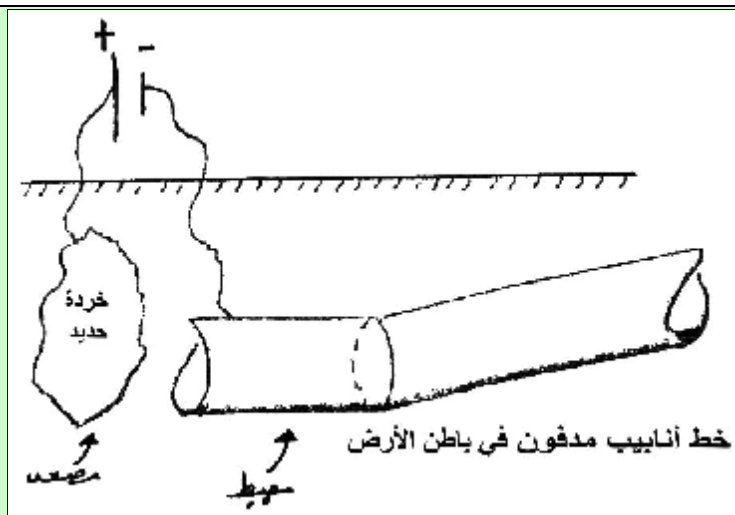
معظم مشاكل التآكل ناجمة عن تكوين خلايا تآكل، إلى ذلك فإن التعرف على الخواص الكهروكيميائية للمجتمعات المتفاعلة يمكن أن يساعد على تحويل الأجزاء المرغوب حمايتها إلى كاثودات غير قابلة للتهدم وذلك عن طريق تطبيق تيار كاثودي أو أنودي خارجي.

٧-١) الحماية القطبية الكاثودية (المهبطية)

الصورة الأكثر شيوعاً لحماية الخارصين هي الحماية الكاثودية. وفي هذه الطريقة يسلط جزء كاثودي على الجزء المراد حمايته ليحولته إلى كاثود. وهذا يمكن تنفيذه عن طريق استخدام قوة دافعة خارجية أو بعمل ازدواج مع فلز آخر تكون خواصه الأنودية أقوى من الفلز المراد حمايته. والشكل (٨٤) يوضح الحماية الكاثودية لأنبوب مدفون تحت الأرض باستخدام قوة دافعة خارجية.

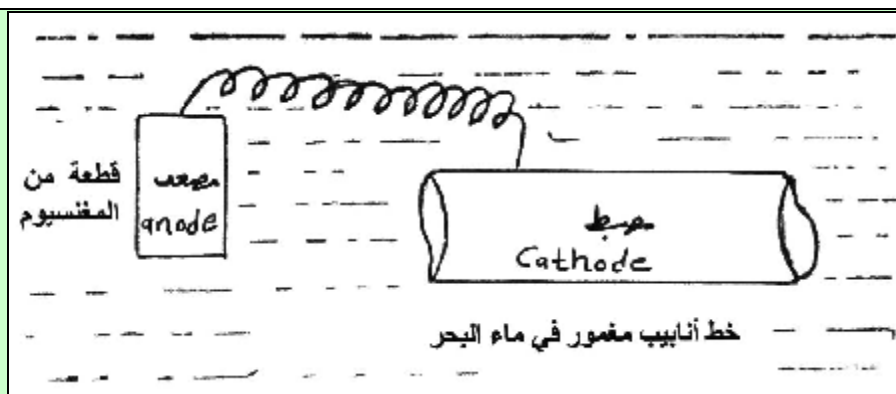
الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (٨٤) : حماية كاثودية باستخدام قوة دافعة كهربية خارجية

والشكل (٨٥) يمثل الحماية الكاثودية بعمل ازدواج مع فلز آخر خواصه الأنودية أقوى من الفلز المراد حمايته. حيث تمثل قطعة (Mg) الأنود المضحي، كذلك يمكن تطبيق الحماية الكاثودية عند جلفنة الحديد عن طريق تغطيته بالزنك. وعملياً فإن المغنسيوم يعمل كأنود مضحي نظراً لجهد السالب المرتفع والتيار الناتج عنه وعن المواد الشائعة الإستعمال : الفولاذ والجرافيت والحديد السيليكوني.



شكل (٨٥) : حماية كاثودية بتطبيق مبدأ التضحية مع استخدام فلز المغنسيوم لوقاية أنابيب من الفولاذ

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

الحماية المهبطية

Cathodic Protection

مبادئ الحماية المهبطية تعتمد على حماية المعدن المهم باستخدام معدن آخر له جهد أكثر سالبية (more negative potential) من جهد المعدن المطلوب حمايته. فمثلاً أنابيب الصلب المدفونة في التربة يمكن حمايتها من التآكل بواسطة مغنسيوم أو زنك (Mg or Zn anodes) بتوصيله كهربياً بالأنابيب، ومثل هذا الأنود النشط (Mg or Zn) يتآكل ويحمي الصلب الذي يعمل هنا ككاثود. ويمكن توضيح ذلك بالشكل (٨٦).

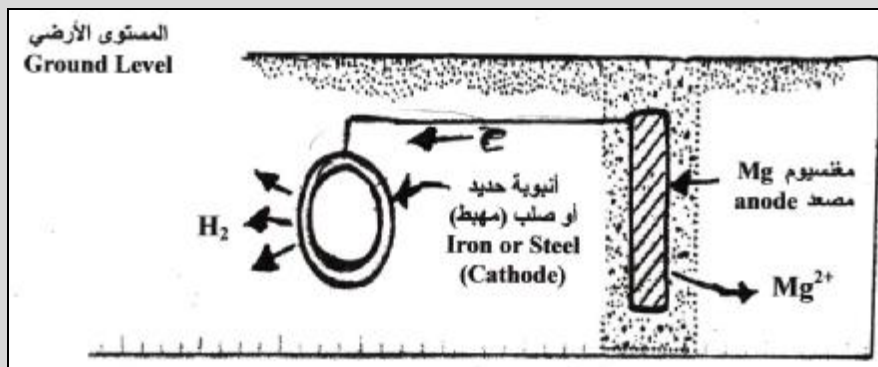


Fig. 86 : An example of Cathodic protection. The iron or steel pipelines is electrically connected to an Mg anode, which corrodes in preference to the pipeline.

شكل (٨٦) : مثال للحماية المهبطية. أنابيب الصلب أو الحديد توصل كهربياً إلى المغنسيوم (الأنود) والذي يتآكل بشكل تفضيلي على الأنابيب، مما يؤدي إلى حماية الصلب أو الحديد.

ويمكن حماية المعادن الموجودة في مياه البحر بنفس الطريقة.

والصلب الذي يتم طلاؤه بالخارصين (galvanized steel) يتم حمايته بنفس الطريقة السابقة، حتى إذا ما وجد ثقب في طبقة أنود الخارصين، نجد أن طبقة الخارصين تتآكل ببطء في وسط التآكل العادي لأن تيار التآكل ينتشر على مساحة كبيرة للأنود.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثامناً : الحماية الأنودية (المعدنية)

تستخدم هذه الطريقة إلى حد ما للحد من عملية التآكل وهي مبنية على أساس تكون غشاء واق من أكسيد الفلز على سطح الفلز وذلك عن طريق تسليط تيار كهربائي خارجي، وتطبق هذه الطريقة على الفلزات التي تظهر فيها ظاهرة السلبية مثل الحديد (Fe) والنيكل (Ni) والكروم (Cr) وسبائكها.

ومن العمليات الأنودية ذات التطبيق الواسع صناعياً عملية تكوين غشاء رقيق من أكسيد الفلز على الفلزات النشطة/خصوصاً على فلز الألومينيوم وسبائكها.

الهدف من تكوين الغشاء الأكسيدي

الهدف من تكوين هذا الغشاء هو عزل الفلز الأصلي عن تأثير الوسط الآكل وبالتالي يتم وقاية الفلز من التآكل وتجري هذه العملية بالذات على فلز الألومينيوم وسبائكها، والسبب في ذلك أن الألومينا (أكسيد الألومينيوم Al_2O_3) عبارة عن طبقة صلبة متماسكة غير مسامية، فتتمكن وهي بهذه المواصفات من منع الأكسجين وبخار الماء من النفاذ إلى جسم الفلز وبالتالي توقف عملية التآكل. ومما سبق فإن طبقة الألومينا المتكونة تعمل كطبقة واقية للفلز نفسه.

طرق الحصول على طبقة أكسيد الألومينيوم (الألومينا)

يمكن الحصول على هذه الطبقة بطريقتين :

(١) بتعريض فلز الألومينيوم لفعل الهواء لمدة طويلة. ولكن طبقة الأكسيد المتكونة في هذه الحالة تكون عبارة عن غشاء رقيق جداً سهل الخدش والإنهيار، في هذه الحالة (الحالة المخدوشة) يصبح وجوده أسوأ من عدمه.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(٢) هناك طريقة كهروكيميائية يمكن بها بناء غشاء سميكة نوعاً ما من أكسيد الألومينيوم يمكنه وقاية الفلز بكفاءة من عملية التآكل.

وتتلخص هذه الطريقة في الخطوات التالية :

- (١) غمر فلز الألومينيوم الذي سبق تخليصه من الشحوم والزيوت في خلية تحليل كهربائي ويكون الإلكتروليت المستخدم في هذه الخلية محلول حامض الكبريتيك (H_2SO_4).
 - (٢) يوصل الألومينيوم بالقطب الموجب في مصدر التيار المستمر (ليكون مصعداً).
 - (٣) تضبط شدة التيار المار في خلية التحليل الكهربائي بحيث لا تزيد كثافة التيار على الأنود (50 mA/cm^2).
- وتكون النتيجة لذلك هي تصاعد غاز الأكسجين عند الأنود (الألومينيوم)، وهذا الأكسجين يكون في حالة نشطة فيستهلك جزء منه في عملية أكسدة الألومينيوم إلى أكسيد الألومينيوم المتمي (Al_2O_3) ، وهذا الأكسيد يلتصق تماماً بسطح الفلز. وبما أن هذا الغشاء من الأكسيد موصل رديء للكهربائية لذلك نجد أنه يمنع التيار الكهربائي كلما ازداد سمكاً.

ويجب مراعاة أن معدل زيادة سمك الغشاء يتوقف على :

- (١) التيار المار بالخلية.
- (٢) زمن مرور التيار ولذلك وللتعجيل بتكوين هذا الغشاء من الأكسيد فإن الجهد المطبق على خلية التحليل الكهربائي يجب أن يزداد مع الزمن وذلك لتعويض الكمية من الجهد المنصرفة في قهر المقاومة المتزايدة نتيجة لزيادة سمك الغشاء من أكسيد الألومينيوم.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويستطيع هذا الغشاء من الأكسيد أن يحمي فلز الألومينيوم من التآكل طالما أن أيون الكلوريد غائب، أما إذا تواجدت آثار من أيون الكلوريد والمعروف بالإنطلاقية العالية – السرعة الأيونية العالية – فإن هذا الأيون يستطيع أن ينفذ خلال الغشاء الأكسيدي ويدمره ويمحي أثره الواقى – ولذلك تعد هذه الطريقة ذات نفع طالما أن أيون الكلوريد غائب.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

الحماية الأنودية (المصعدية)

Anodic protection

أنواع الحماية الأنودية :

(أ) الحماية الأنودية بإضافة مواد مؤكسدة

يمكن حماية الأنود من التآكل بهذه الطريقة وذلك بإضافة بعض المواد المؤكسدة النشطة (مثبطات) مثل الكرومات والنترات إلى وسط التفاعل فتسبب خمولا للمعدن (للمعادن التي بها مناطق خمول ونشاط) بتكوين طبقة خاملة من الأكسيد على سطح المعدن (forms a passivating film on the anode surface). وهذه المثبطات لا بد أن تضاف بكميات كافية (تصل الى قيمة تكافئ المنحنى D في الشكل ٨٧).

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

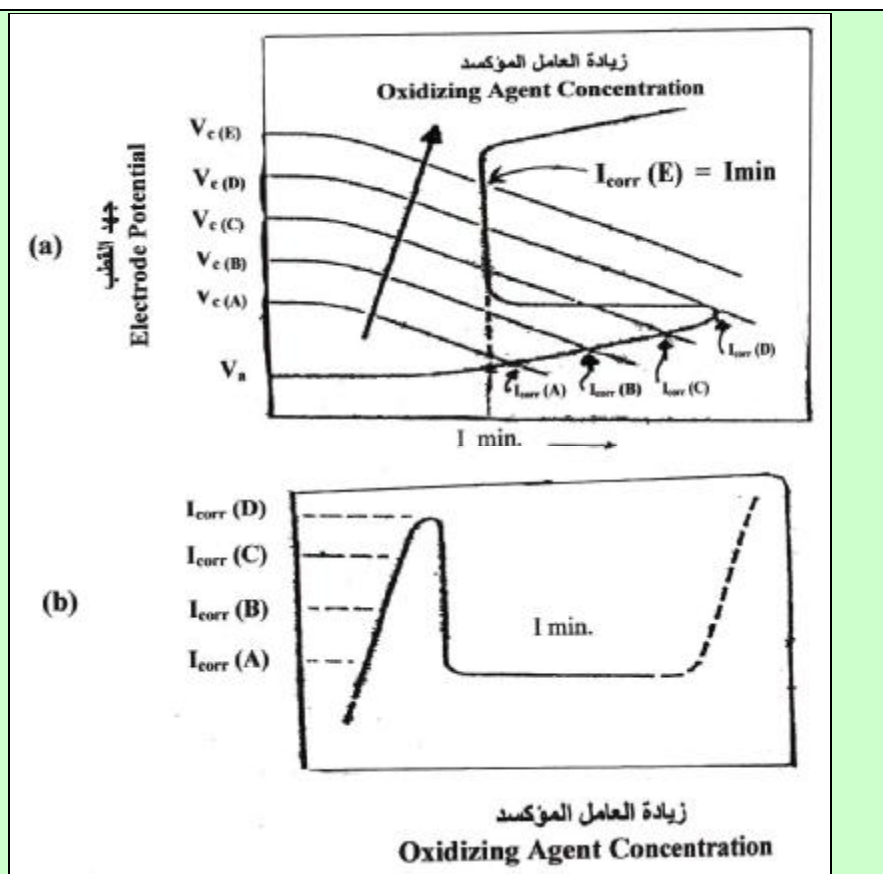


Fig. 87 : The effect of an oxidizing agent inhibitor on the corrosion behaviour of a metal that exhibits a passive transition.

- a) As the concentration of the oxidizing agent is increased, the corrosion potential increases.
- b) In the active region, the corrosion current increases, but upon exceeding the level of inhibitor corresponding to curve D, the corrosion current is reduced markedly to (I_{min}) since the corrosion potential now lies in the passive region.

شكل (٨٧) : تأثير عامل التنشيط المؤكسد على سلوك التآكل لمعدن يظهر خمولا انتقالياً.

(أ) كلما زاد تركيز العامل المؤكسد، فإن جهد التآكل يزداد.

(ب) في المنطقة النشطة، تيار التآكل يزداد، لكن بزيادة عامل التنشيط الخاص بالمنحنى D، فإن تيار التآكل ينخفض بشكل ملحوظ إلى (I_{min}) بسبب أن جهد التآكل يتمدد في المنطقة الخاملة. إلى وسط التفاعل لكي يصل جهد الأنود إلى الجهد اللازم للخمول (passivating potential) وبهذا يصل تيار التآكل إلى أقل قيمة ($I_{corr} = I_{min}$).

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

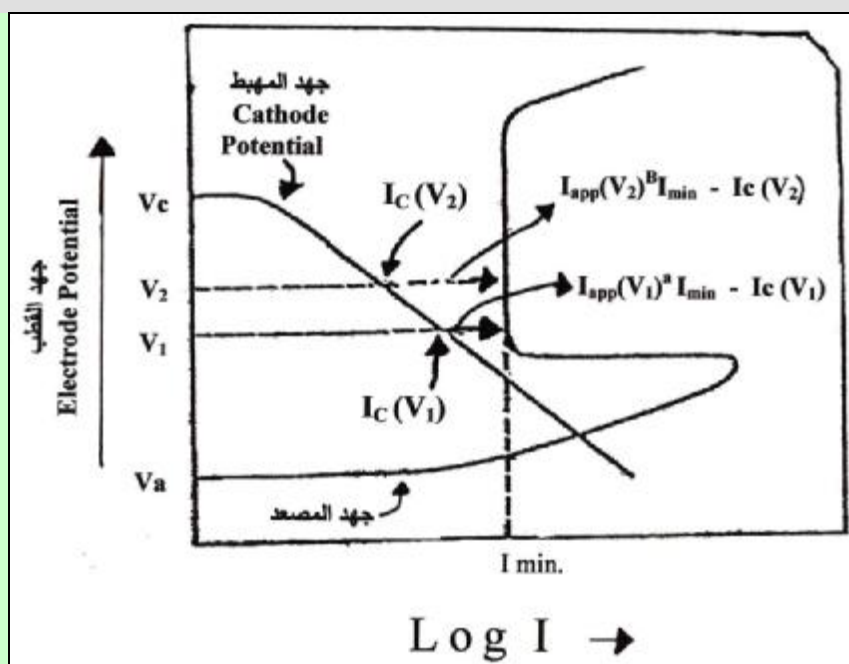
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(ب) الحماية بواسطة الإستقطاب الأنودي بالطريقة الكهربائية

يمكن حماية الأنود بطريقة بديلة وهي الحماية الأنودية باستخدام الإستقطاب الأنودي بالطريقة الكهربائية التي تم شرحها سابقاً في جزء الخمول للمعادن ويستخدم في هذا الغرض جهاز البوتنشيوستات (potentiostat). وتتم هذه الطريقة برفع جهد الأنود (anode potential) إلى منطقة الخمول وبهذه الطريقة يكون التيار المطلوب يساوي :

$$I_{app} = I_{min} - I_c$$

انظر الشكل (٨٨)



شكل (٨٨) : الحماية الأنودية للمعدن تتم برفع الجهد للمقاومة التي لها منطقة (خمول – نشاط)، فنجد تيار التآكل يقل إلى أقل قيمة (I_{min}) برفع جهد المعدن على V_1 أو V_2

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

قياس معدل التآكل

تعريف

يعرف معدل التآكل بأنه معدل التناقص في وزن وحدة المساحات عبر وحدة الزمن أو بعبارة أخرى هو معدل انتقال الكتلة من الجسم الفلزي عبر وحدة المساحات عبر وحدة الزمن.

طرق قياس معدل التآكل

هناك العديد من الطرق لقياس معدل التآكل إلا أن أبسطها وهي طريقة النقص في الوزن (Weight Loss) ، وتتلخص هذه الطريقة في الخطوات التالية:

- (١) غمر عينة موزونة من الفلز المراد قياس معدل تآكله في الوسط الآكل لفترة معلومة من الزمن.
- (٢) ثم وزنها بعد مضي هذه الفترة وذلك بعد رفعها من الوسط الآكل وغسلها جيداً بالماء العادي والماء المقطر والكحول والإيثر بقصد تجفيفها، ولا ينصح بتجفيفها بالتسخين حتى لا يتعرض الفلز للتأكسد. ويكون الفرق في وزن الفلز قبل وبعد غمره في الوسط الآكل ممثلاً للكمية الذائبة نتيجة لعملية التآكل.

ومن مزايا هذه الطريقة :

- (١) سهولة إجرائها
- (٢) خلوها من التعقيدات

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٣) لا تتطلب أجهزة خاصة.

مساويء هذه الطريقة

من مساوئها أنها لا تصلح لقياس معدل التآكل لجميع الفلزات سيما تلك التي تتعرض للتآكل عن طريق تكوين الثغرات أو الفجوات ذلك لأن مساحة انتقال الكتلة في هذه الحالة تكون مستمرة التغير إضافة إلى أن هذه الثغرات قد تكون عميقة إلى القدر الذي يسمح لها باحتواء قدر من الإلكتروليت، مما يؤثر على دقة النتائج.

وهناك العديد من الطرق الأخرى التي تستخدم في قياس معدل التآكل والتي تكون أفضل من حيث الدقة من طريقة النقص في الوزن.

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

الحماية ضد التآكل (ملخص)

Prevention of Corrosion

يمكن تحقيق هذا بعدة طرق :

(١) الطريقة العامة لمنع التآكل تكون بعزل الفلز من وسط التآكل بواسطة تغطية (coating) السطح المعدني بالدهانات (البويات) (paint) مثلاً. وكلما كان الدهان يغطي السطح بالكامل وغير مسامي ولا يتهالك (undamaged) فإن عملية التآكل لا يمكن أن تحدث.

(٢) التغطية الفلزية يمكن تطبيقها لمنع تآكل الفلز باستخدام فلزات أخرى، على سبيل المثال، الكروم (Cr) أو الزنك (Zn). وفي حالة استخدام الزنك لتغطية الفلز فإن العملية تسمى جلفنة (galvanizing)، وفيها يمدن الزنك بغطاء مقاوم ومؤثر جداً لتآكل الحديد.

(٣) يمكن تكوين طبقة حامية (واقية) بواسطة تفاعل الفلز مع محاليل معينة حيث يمكن بواسطتها أكسدة الفلز وتكوين طبقة أكسيد، وفي الغالب تتكون هذه الطبقة طبيعياً نتيجة تعرض الفلز للجو. وطبقة الأكسيد المتكونة على سطح الفلز غالباً تكون صلبة ولاصقة بشكل جيد على السطح وبالتالي تحميه من التأثير المتزايد للجو. وتسمى طبقة الأكسيد هذه بالطبقة الخاملة (passive layer) وعملية أكسدة الفلز تسمى خمول (passivation).

(٤) ومن الطرق للتحكم في التآكل عدم إتاحة الفرصة للتفاعل الكاثودي (الإختزال) أو الأنودي (الأكسدة) (تنشيط أحدهما أو كلاهما) أن يحدث وذلك باستخدام مواد تضاف إلى الوسط السائل تسمى مثبطات (inhibitors) حيث تؤدي دورها كمثبط أو مركبه المعقد الناتج من تفاعل أيونات الفلز مع المثبط، في عملية التنشيط من خلال امتزازها على السطح الفلزي، وعملية التنشيط تسمى (inhibition).

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحماية الكاثودية Cathodic Protection

الحماية ضد التآكل يمكن أن تحدث بعدة طرق، والطريقة الجذابة جداً والتي تستخدم الأسس الكهروكيميائية وجدت في الحماية الكاثودية للفلزات، وهذه الطريقة غالباً تستخدم للتركيبات المدفونة (buried structures) تحت الأرض، مثل خطوط الأنابيب (pipelines).

والحماية الكاثودية يمكن أن تكون :

١) حماية جلفانية (galvanic protection) :

في الحماية الجلفانية للصلب يستخدم فلز أكثر نشاطاً من الحديد، على سبيل المثال الزنك، أو المغنسيوم الذي يوضع أكثر تلامساً للصلب حيث يتصلا ببعضهما بواسطة موصل كهربائي (electrical conductor). ويكون الفلز النشط أنوداً للخلية الجلفانية ويتآكل مضحياً بنفسه (sacrificially corroded) من أجل حماية الفلز الآخر (الصلب).

٢) الحماية عن طريق الإستقطاب : polarization protection

تتألف الخلية في الحماية عن طريق الإستقطاب من الفلز المراد حمايته و فلز خامل (inert metal) ويتصل القطبان بالمصدر الكهربائي الذي يكون في هذه الحالة عبارة عن بطارية، القطب الموجب (anode) منها يتصل بقطب موصل مثل الجرافيت، البلاتين، أو خرقة فلزية (scrap metal)، والقطب السالب (cathode) يتصل بالفلز المراد حمايته حيث يكون عند جهد أكثر سالبية من جهده العكسي.

تكوين طبقة الأكسيد الأنودية

Anodic Oxide Film Formation

تتأكسد الفلزات أنودياً لتكوين طبقات من الأكسيد على السطح الأنودي. فعند التعرض للهواء فإن الفلز يكون معرضاً لتفاعل الأكسدة الهوائية أو الجوية (atmospheric oxidation) حيث يتكون أكسيد ذو سمك متغير على السطح الفلزي معتمداً على طبيعة الفلز وتركيب الهواء (H_2O vapour، O_2 ، N_2)، والهواء يحتوي غازات أخرى ناتجة بسبب مشاريع صناعية مختلفة). وعند تكون طبقات أكسيد رقيقة

الفصل العشرون : السيطرة على التآكل الفلزي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(thin oxide films) أو طبقات رقيقة أخرى مثل كبريتيد الفضة (silver sulphide) التي تتكون على الفلز في الهواء فإن التفاعل يسمى (tarnishing reaction). ويمكن أن تنتج طبقات أكثر سمكاً نتيجة التآكل كما في صدأ الحديد.

من المعتقد أن الأكسدة الجوية للفلزات (طبقات الأكسيد رقيقة أو سميكة) يمكن أن تسير بواسطة التفاعلات الكهروكيميائية. وموضوع تكوين طبقة الأكسيد الهوائية أو الجوية غالباً يناقش تحت موضوع التآكل في كثير من المراجع.

وحيث أننا نركز على الإستقطاب فإن طبقة الأكسيد المتكونة على سطح الفلز المستقطب أنودياً في إلكتروليت مناسب تعتمد على طبيعة ونوع الفلز والمحلول. ويوجد احتمالات لتكوين طبقة الأكسيد المتكونة أنودياً (anodic oxide film formation) :

(أ) تكوين طبقات من الأكسيد رقيقة جداً حوالي (A 50) والعملية تدرج تحت موضوع الخمول (passivity).

(ب) تكوين طبقات سميكة من الأكسيد حيث يصل سمكها الى واحد ميكرون أو أكثر. مع ملاحظة أن : (A 10⁴ = 10⁻⁶ m = 1 µm), (A 10¹⁰ = 100 cm = 1 m) طبقات الأكسيد السميكة المتكونة على بعض الفلزات والتي يطلق عليها بالفلزات الصمامية (valve metals) مثل النيوبيوم (niobium : Nb)، الألومينيوم (Al)، والتنتالوم (tantalum : Ta).

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الفصل الحادي والعشرون

ضبط ومنع التآكل

CORROSION CONTROL PREVENTION

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الحادي والعشرون

ضبط ومنع التآكل

Corrosion Control Prevention

توجد عدة طرق للسيطرة ومنع تآكل الفلزات. وترتكز بعض هذه الطرق على أساس التصميم الجيد لتركيبة الفلز، ويعتمد بعضها الآخر على مقدار التحكم في ميكانيكية التآكل نفسها. وما تزال هناك طرق تهدف في حد ذاتها إلى عزل المادة من بيئة التآكل.

الوقاية بواسطة التصميم

Protection by Design

يعتبر الاختيار الحسن للمادة لاستعمالها في بيئة تآكلية معينة والتصميم الهندسي الجيد لها من أحسن الوسائل لضبط ومنع التآكل. ويعزى العديد من انهيارات التآكل إلى الإخلال بإحدى المبادئ الأساسية التي تحكم ظواهر التآكل.

فيجب تجنب استعمال الفلزات غير المتشابهة في أغراض التماس، حيث أن وجود الإلكتروليت أثناء تماسها يمكن أن يؤدي إلى تآكل جلفاني.

وإذا دعت الضرورة لاستخدام فلزين مختلفين، فيجب :

- (١) أن يكونا متقاربين للغاية في السلسلة الجلفانية
- (٢) أن تكون مساحة مادة المهبط أكبر ما يمكن، بينما تكون مساحة الفلز المصعد صغيرة (برغي، برشامة،... الخ). وتجدر الإشارة إلى أن اجتماع مهبط كبير المساحة ومصعد صغير يشكل أمراً خطيراً.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٣) عزل الفلزات غير المتشابهة بطلاء عازل عند التطبيق العملي، حيث يعمل هذا الطلاء على منع وصول الإلكتروليت الزائد الى الوصلة المستخدمة.

٤) يمكن كسر التماس الكهربى باستخدام حشوات عازلة صنعت خصيصاً لهذا الغرض.

و لا يجب دهن أو طلاء فلز المصعد عندما يشكل زوجاً جلفانياً لأن وجود أي كسر في طبقة الطلاء الواقية سوف تؤدي إلى اختراق سريع للفلز بفعل الحفر، ففي حالة عدم طلاء الفلز فإن التآكل المنتظم للمصعد سيكون أقل خطراً.

ويمكن أن يحصل التآكل في النظام الدوراني المغلق حتى لو كان الفلزان غير المتشابهين في حالة تماس كهربى مباشر.

مثال توضيحي

يحصل لخزانات المياه الحديدية الجلفانية تآكل سريع في وجود أنابيب نحاسية لأن أيونات النحاس المحمولة في الماء تزاح بفعل أيونات الخارصين وتترسب على سطح الفلز. ومن هنا تتكون خلية خارصين – نحاس ينتج عنها انحلال تدريجي وتثقيب لطلاء الخارصين وبالتالي يتضرر حديد القاعدة. ولأسباب مماثلة، تكون دائماً سبائك الألومنيوم والنحاس مصدر خطر لوقوع التآكل.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

صفات التصميم الجيد :

(١) تجنب وجود فجوات بين الأجزاء المتجاورة من التركيب، حتى في حالة الفلزات المماثلة.

(٢) تجنب وجود حالات غير ملائمة مثل الماء المتحرك بسرعة وتراكم الأجزاء الصلبة، وجيوب الماء الراكدة. وتستطيع هذه الظروف أن تولد تركيزاً للأكسجين أو تؤسس خلايا تركيز للأيونات الفلزية، مؤدية بذلك الى تحفر شديد.

(٣) يجب استعمال الوصلات الملحومة بقدر الإمكان عندما يتعرض التركيب للعراء أو عند بناء مصنع كيميائي لأن وصلات التراكيب اللولبية أو المبرشمة تحبذ تكوين الفجوات والصدوع.

(٤) يطلب من التصميم الحسن أن يمنع الظروف التي تعرض منطقة من التركيب لعملية التشغيل البارد عند الإستعمال، فهذه المنطقة تستطيع أن تنشيء ازدواجا جلفانياً مع منطقة من الفلز لم تتعرض لعملية التشغيل.

(٥) يجب كلما أمكن، تلدين الأدوات من أجل تقليل الإجهادات المتخلفة لأقل مستوى عملي ممكن.

(٦) يساعد التصميم الجيد للعوارض، قطع التقوية، فتحات التصريف، الصمامات والمضخات على التصريف الحر والغسيل الجيد، ولا نستطيع

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

التأكيد بإفراط لإبقاء المعدات نظيفة وخالية من الرسوبات، ولكن يجب توخي النظافة بقدر المستطاع.

(٧) من الأمور التي تساعد على تجنب الخراب للمعدات هي رفعها على قوائم حتى تسهل عملية دوران الهواء حولها وتعمل على منع تكوين بركة راکدة أو مناطق رطبة.

(٨) لنفس الأسباب يجب منع تماس المعدات مع الأوساط المسامية أو استعمال الأسبست والماغنيسيا والخشب لأن هذه المواد تمتص وتحفظ السوائل.

(٩) يجب تحاشي وجود الزوايا الحادة أو الثغرات لأنها تساعد على تكوين مناطق راکدة وعلى تراكم الأجزاء الصلبة.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مانعات التآكل (المثبطات)

Inhibitors

تعريفها :

مانع التآكل هي مادة تعمل على تنقيص معدل التآكل بمقدار كبير عند إضافتها بكميات صغيرة إلى بيئة التآكل. وبما أن التآكل المائي له طبيعة الكتروديميائية، فإن العمل المصمم لأية مادة يكون نتيجة لمنع أو التحكم في التفاعلات المصعدية أو المهبطية.

أقسام مانعات التآكل

(١) مانعات مصعدية.

(٢) مانعات مهبطية.

حسب تأثيرها على القطب المعني، وعلى أية حال، لا يكون التمييز بينهما غير منحصر، إذ أنه في كثير من الحالات يمكن أن يتأثر كل من التفاعلات المصعدية أو المهبطية في آن واحد من جراء فعل نفس المادة.

نظرية المانعات المصعدية والمهبطية

Theory of Anodic and Cathodic Inhibitors

تعمل المانعات المصعدية على إخماد تفاعلات التآكل التي تقع على المصعد عن طريق تكوين مركب ضئيل الذوبان مع أيون الفلز الناتج حديثاً. ويترسب هذا المركب على سطح الفلز، مكوناً غشاءً واقياً أو حاجزاً، وبذلك يقلل من معدل التآكل ويزيد هذا الغشاء من استقطاب المصعد، حيث يجعل جهد التآكل أكثر إيجابية وأكثر اقتراباً من المناطق التي لها شدة تيار أكثر انخفاضاً.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وبالمثل تؤدي المانعات المهبطية إلى استقطاب مهبطي، وتجعل جهد التآكل أكثر سالبية، ولكن في نفس الوقت تزيحه نحو شدة تيار أكثر إنخفاضاً.

وفي حالة وجود مانعات مختلفة يحدث كل من الإستقطاب المهبطي والإستقطاب المصعدي ويسبب إزاحة تيار التآكل نحو شدة تيار كهربى أكثر انخفاضاً.

ويتم الفعل المانع تماماً بعد مرور فترة زمنية محددة تبدأ بعد إضافة المانع لوسط التآكل.

ويعرف زمن التأخير هذا بفترة التآكل التي يصل خلالها المانع أو الكبت لفاعليته القصوى.

ويعتمد طول فترة التآكل على :

- (١) تركيز المانع.
- (٢) تراكم ناتج التآكل على سطح الفلز.
- (٣) معدل الإنتشار للمانع نحو سطح الفلز.

ويتطلب التطبيق :

- (١) إزالة جميع نواتج التآكل عن سطح الفلز قبل إضافة المانع (علل) وإلا ستكون فترة التآكل طويلة جداً.
- (٢) يجب أن تكون كمية المانع المضافة كافية لإخماد التآكل كاملاً، والعمل على التخلص منه بالتدريج وفي الوقت المناسب.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ويوجد الآن في الأسواق العديد من المانعات المختلفة، وكذلك يوجد ميولاً متزايداً لاستعمال مركبين أو أكثر كمانعات لتأمين نتائج أفضل لجميع ظروف الإستعمال المحددة. ويمكن شرح جميع المانعات الموجودة بطريقة أحسن عند تقسيمها الى قسمين عريضين :

(١) المانعات غير العضوية

(٢) المانعات العضوية.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

زيادة مقاومة التآكل للفلزات والسبائك

Increasing Corrosion Resistance of Metals and Alloys

يمكننا إدراج جميع الطرق المستعملة في تحسين مقاومة التآكل للفلزات أو السبائك تحت ثلاث مجموعات واسعة :

- (١) صنع سبائك ذات طبقات أكثر حجماً من نواتج التآكل
 - (٢) تخفيض الفاعلية المهبطية للفلز أو السبيكة.
 - (٣) تخفيض الفاعلية أو النشاط المصعدي.
- وتشمل المجموعة الأولى من الطرق السابقة (صنع سبائك ذات طبقات أكثر حجماً من نواتج التآكل) التأشيب بالعناصر القادرة على تشجيع التشكيل والنمو لغشاء أكسيد يتميز بالوقاية على سطح السبيكة.

مثال توضيحي

يعمل تأشيب الحديد (Fe) بالكروميوم (Cr) والألومينيوم (Al) أو السيليكون (Si) على تحسين الخاصية الواقية للأغشية الأكسيدية السطحية، وبذلك تكسب السبيكة مقاومة أفضل للتأكسد أو الحرارة من الحديد نفسه.

وعلاوة على ذلك، تؤدي إضافة بعض العناصر المعدنية مثل الموليبدنيوم (Mo) إلى تحسين مقاومة سبائك الفولاذ للمحاليل الحاوية على أيونات الكلور (Cl^-). وقد أدى تطبيق هذه المبادئ إلى إنتاج العديد من سبائك الفولاذ الذي لا يصدأ والسبائك ذات المقاومة العالية للتآكل.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويمكن أن يتحقق تخفيض الفاعلية المهبطية عن طريق :

- (١) تقليل المناطق الدقيقة للمهبط
- (٢) زيادة الفولتية المفرطة لعمليات المهبط، وعادة تكون الفولتية المفرطة للهيدروجين.

أثر إزالة الشوائب على مقاومة التآكل للفلزات

وقد وجد أن إزالة الشوائب المختلفة، التي تلعب دور العيوب السطحية، عن طريق زيادة درجة النقاوة للفلز تعمل في كثير من الأحيان على تحسين مقاومة التآكل للفلزات. وتعتمد الفوائد التي تجنى من زيادة مقاومة التآكل للفلزات من خلال تنقيتها على بيئة التآكل المعنية.

مثال توضيحي

تعتمد مقاومة التآكل للألومينيوم على الغشاء الأكسيدي له، والذي يتميز بدرجة عالية من الوقاية عندما يتشكل على سطح الفلز النقي للغاية. وعلى كل حال، لا تجنى أي فائدة من خلال تنقية الألومينيوم إذا استعمل ملامساً لمحلول قلوي حيث يتحطم كل من الغشاء الأكسيدي و فلز القاعدة. وتستخدم في الغالب فلزات ذات نقاوة عالية في بعض ظروف الإستعمال التي تتطلب مقاومة قصوى للتآكل، مثل الألومينيوم النقي جداً (يحتوي على 99.9 % ألومينيوم) والرصاص الكيميائي (يحتوي على 99.998 % رصاص).

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفلزات النقية وفائدتها العملية

وفي كثير من الحالات، لا تجنى أية فائدة عملية من إنتاج فلز له نقاوة كيميائية عالية بسبب :

(١) الكلفة الكبيرة

(٢) الفلزات النقية جداً تملك خواص ميكانيكية غير كافية للأغراض العملية (ضعيفة ولينة).

ومعنى ذلك أن الميزة المجنية من ارتفاع مقاومة التآكل تتلاشى أمام السعر المرتفع والخواص الميكانيكية المطلوبة للفلز النقي للغاية. وفي حالة السبائك، تتحقق إزالة المكنثات جيداً بواسطة زيادة الثبات لمحاليل جامدة متجانسة. ويجري هذا في كثير من الأحيان بالمفاعلة الحرارية المناسبة، كما هو في حالة إقرار السبائك المختلفة للفولاذ الذي لا يصدأ والسبائك ذات المقاومة العالية للتآكل.

وتتحقق الزيادة في فرط الفولتية (الجهد الكهربائي) للهيدروجين مثلاً :

(١) بتأشيب الفولاذ بالزرنيخ (As) والأنتيمون (Sb)، أو البزموت (Bi).

(٢) تأشيب الخارصين (Zn) بالكاديوم (Cd)، أو بالملغمة لفلز الخارصين. وتشمل الطريقة الثالثة لاختزال النشاط المصعدي (تخفيض الفاعلية أو النشاط المصعدي)

(٣) تنقية الحدود البلورية.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٤) إزالة الإجهادات الداخلية بواسطة التلدين المناسب.

٥) منع ترسيب الكربيدات أو المركبات المتداخلة.

٦) علاوة على ذلك تعمل الزيادة الحاصلة في الإستقرار التيرموديناميكي للطور المصعدي على تحسين مقاومة التآكل للسبيكة.

ويمكن تحقيق هذا على سبيل المثال، بتأشيب أو خلط النحاس (Cu) مع الذهب (Au)، النيكل (Ni) مع النحاس (Cu)، الفولاذ مع النيكل (Ni) ...الخ.

٧) يعتبر أيضاً رفع قدرة الفلزات أو السبائك أمام السلبية الكيميائية طريقة هامة لإنتاج سبائك لها مقاومة تآكل عالية. ومن الأمثلة على ذلك، تأشيب الحديد (Fe) بالكروميوم (Cr) أو النيكل (Ni) بالكروميوم (Cr)، أو تحضير مهابط فعالة مثل النحاس (Cu) في الفولاذ الذي لا يصدأ، أو البلاتين (Pt)، البلاديوم (Pd)، الفضة (Ag)، أو النحاس (Cu) في التيتانيوم (Ti).

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الوقاية المهبطية

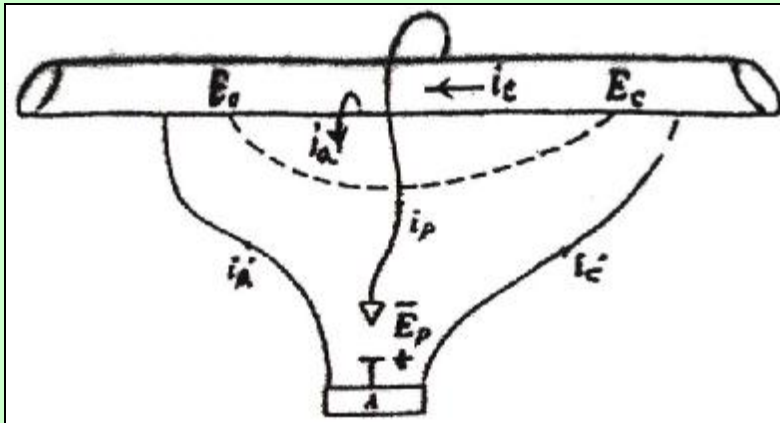
Cathodic Protection

تعتبر الوقاية المهبطية من أكثر الطرق فعالية لضبط عملية التآكل، وفي الحقيقة إنها الطريقة الوحيدة القادرة على منع التآكل كاملاً. وهذا يتحقق بواسطة الإستقطاب المهبطي، باستعمال تيار مهبطي خارجي. ويمكن اشتقاق مصادر التيار المؤثر بواسطة تطبيق جهد كهربائي خارجي مع قطب مساعد مستهلك أو قطب غير قابل للذوبان، أو يمكن اشتقاقها باستخدام قطب جلفاني مساعد.

ميكانيكية الوقاية المهبطية

Mechanism of Cathodic Protection

افرض أن قضيباً من الفولاذ دفن في الأرض، ولحمايته مهبطياً عن طريق تطبيق تيار خارجي من المصعد المساعد A، كما هو مبين في الشكل (٨٩)



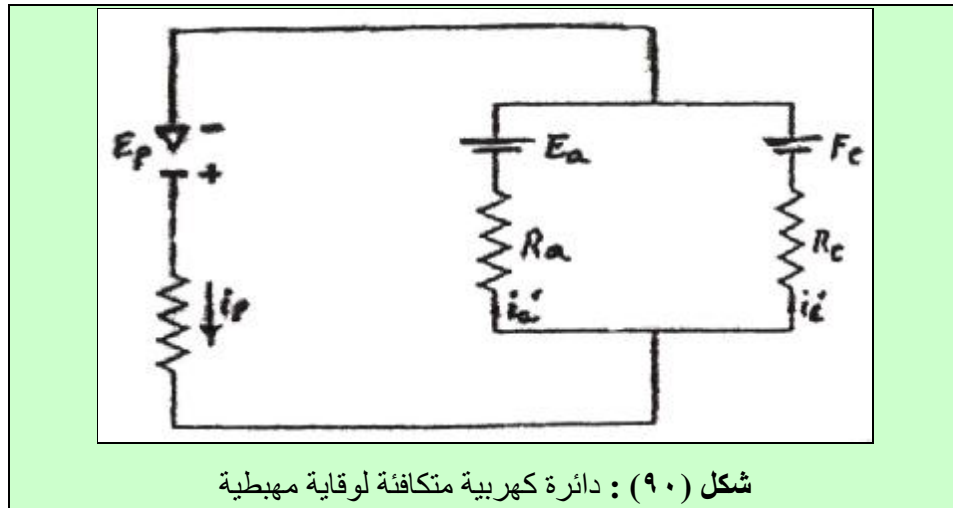
شكل (٨٩) : وقاية مهبطية لقضيب مدفون

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

فالبطارية الموجودة في الشكل (٨٩) ترمز الى القوة الدافعة الكهربائية المتولدة عن المصعد. والقضيب المحمي موصل كهربياً بالطرف السالب للبطارية، مبيناً تدفق الإلكترونات من المصعد إلى قضيب الفولاذ، مما يجعل القضيب مهبطياً (سالباً). ويسري التيار المصعدي الموجب والمؤلف من أيونات متحللة خلال الإلكتروليت (التربة) للقضيب المحمي، مكملاً بذلك الدائرة الكهربائية.

ويبين الشكل (٩٠) دائرة كهربية متكافئة تمثل دائرة رئيسية للتيار المحمي حيث تظهر دائرة كهربية لحماية مهبطية تمثل القضيب الفولاذي المدفون.



ونستطيع أن نرى أن التيار الكهربائي الواقي (i_p) والذي يسري من المصعد خلال الإلكتروليت يقسم الى مركبة مصعدية (i_a') ومركبة مهبطية (i_c') :

$$i_p = i_a' + i_c'$$

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وقبل تطبيق التيار المهبطي، يمكن حساب تيار التآكل المتدفق من القضيب من العلاقة التالية :

$$i_{\text{corr}} = i_a = i_c = \frac{E_c - E_a}{R_c - R_a}$$

حيث أن :

i_a : التيار المصعدي المحلي

i_c : التيار المهبطي المحلي

E_a : الجهد الكهربائي للقطب المصعدي المحلي المناظر

E_c : الجهد الكهربائي للقطب المهبطي المحلي المناظر

R_a : المقاومة على منطقة المصعد المحلي

R_c : المقاومة على منطقة المهبط المحلي

وقد أهملت هنا مقاومة الإلكتروليت ومقاومة الدائرة الخارجية.

وتتجزأ مركبتا التيار الواقى بنسبة عكسية بالنسبة لمقاومتى الفرعين وبالتالي

فإن :

$$\frac{i_a'}{i_c'} = \frac{R_c}{R_a}$$

وينتج من المعادلتين $(i_p = i_a' + i_c')$ و $\left(\frac{i_a'}{i_c'} = \frac{R_c}{R_a}\right)$ أن الجزء من التيار

الواقى المتدفق إلى المصعد يساوي :

$$i_p \cdot X \cdot \frac{R_c}{R_c + R_a}$$

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبفرض أن القيم (R_c, R_a, E_c, E_a) لا تتغير عند لحظة تطبيق أو انقطاع التيار الواقي، فإن التيار المصعدي المحلي (i_a) يساوي تيار التآكل المحلي (i_{corr}) مطروحاً منه جزءاً من التيار الواقي (i_p) الساري الى المصعد. وهكذا :

$$i_{corr} - i_p \times \frac{R_c}{R_c + R_a} = 0$$

$$i_p = i_{corr} \times \left(1 + \frac{R_a}{R_c} \right)$$

وبالتعويض عن قيمة i_{corr} من المعادلة $\left(i_{corr} = i_a = i_c = \frac{E_c - E_a}{R_c - R_a} \right)$ نحصل على :

$$i_p = \frac{E_c - E_a}{R_c + R_a} \left(1 + \frac{R_a}{R_c} \right)$$

وتدل المعادلة $\left(i_p = \frac{E_c - E_a}{R_c + R_a} \left(1 + \frac{R_a}{R_c} \right) \right)$ أن مقدار التيار الواقي يعتمد على القيمة لكل من الجهدين المستقطبين للمصعد والمهبط ومقاومتها.

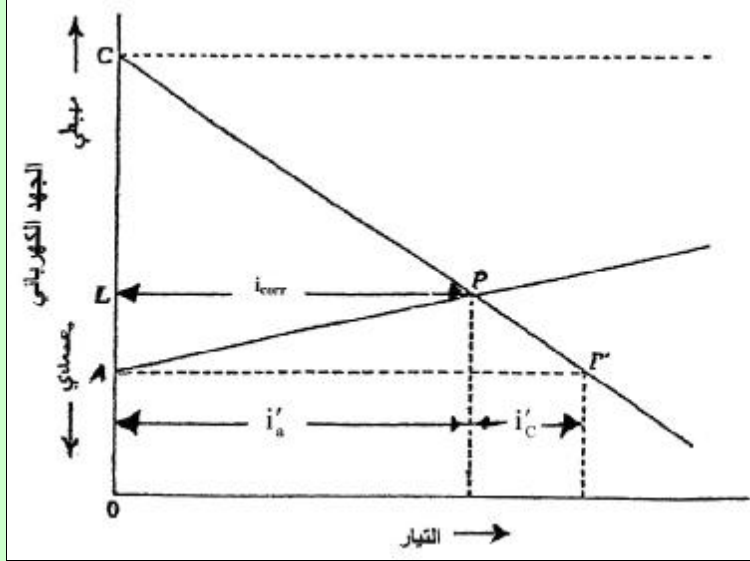
ويبين الشكل (٩١) بوضوح التغيرات التي تقع على القطبين المحليين نتيجة الإستقطاب المهبطي الناتج عن تيار كهربى مؤثر. فإذا كانت قيمة التيار الواقي تساوي قيمة التيار الأقصى للتآكل (i_{corr})، فإن المهبط سيستقطب للجهد الكهربى للمصعد المستقطب كما هو مبين بالنقطة (L) في الشكل (٩١).

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

ومن هنا يظهر أن تيار التآكل يمكن أن يتوقف عن السريان لأن الجهد بين الكهربيين للمهبط والمصعد المستقطبين أصبحا متساويين، مما يجعل قيمة

الحد $(E_c - E_a)$ في المعادلة $\left(i_{\text{corr}} = i_a = i_c = \frac{E_c - E_a}{R_c - R_a} \right)$ تساوي صفراً.



شكل (٩١) : تعيين التيار الواقي الصغير، i_p ، التيار الواقي الأصغر للمصعد، (i'_a) : التيار الواقي الأصغر للمهبط، (i_{corr}) : التيار الكهربي للتآكل.

وعلى كل حال، وفي نفس الوقت، يأخذ المصعد في فقدان استقطابه تدريجياً ويصبح أكثر سالبة، حتى يصل إلى القيمة للجهد الكهربي الغير مستقطب (عكوسي) $(E_{0(a)})$. وهذا يؤدي ثانية الى الاختلاف بين الجهدين الكهربيين ويجعل تدفق التيار الكهربي للمصعد مساوياً لـ $(i_{\text{corr}} - i_p)$.

وعندما يستقطب المهبط لجهد الدائرة المفتوحة للمصعد تصبح الوقاية كاملة، ويتوقف سريان التيار من المصعد. ويكون التيار الأصغر للوقاية المطلوبة دائماً أكبر من التيار الأقصى للتآكل، كما هو مبين من النقطة (p')

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

في الشكل (٩١) وعندما لا يحصل استقطاب للمصعد تكون فقط القيمة الصغرى للتيار الواقي مساوية لقيمة تيار التآكل.

تطبيق الوقاية المهبطية

Application of Cathodic Protection

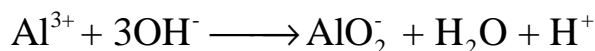
يعتمد التيار الواقي المطلوب على :

(١) نوع منحني الإستقطاب المهبطي

(٢) جهد الدائرة الكهربية المفتوحة للعملية المصعدية

فإذا كان الجهد المصعدي الابتدائي سالباً جداً وفرط الجهد الهيدروجيني منخفضاً، عندئذ تصبح الوقاية المهبطية الكاملة غير عملية من الناحية الإقتصادية.

وهكذا بالنسبة لسبائك المغنسيوم (Mg)، لا تكون الوقاية المهبطية في الماء فعالة، وبالنسبة للألومينيوم (Al) تكون الوقاية المهبطية قابلة للتنفيذ فقط عند شدة التيار الكهربائي المنخفضة جداً، وعند شدة التيار المرتفعة، وخاصة في وجود المحاليل المتعادلة أو القلوية الطفيفة (pH 7-9)، يؤدي الإستقطاب المهبطي إلى ظهور تركيز عال من أيونات الهيدروكسيد على سطح الفلز، وبما أن عنصر الألومينيوم فلز حمضي قلوي (amphoteric) فإن أيونات الهيدروكسيد هذه تسبب انحلال الغشاء الوقائي لأكسيد الألومينيوم، مكونة ألومينات قابلة للذوبان ومؤدية إلى تآكل سريع :



الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ويطلق على هذا فرط الوقاية المهبط (overprotection) حيث يسبب تآكلاً سريعاً للألومينيوم يطلق عليه "التآكل المهبطي".

وتبين المعادلة $\left(i_p = \frac{E_c - E_a}{R_c + R_a} \left(1 + \frac{R_a}{R_c} \right) \right)$ أيضاً أن مقدار التيار الواقي

يتأثر بقيمة المقاومة للمصعد والمهبط. وبوجه عام، تعمل المقاومة في أي جزء من دائرة الخلية على تنقيص تيار التآكل، فالمقاومة في فرع المصعد لا تؤثر على المتطلب الأدنى للتيار الواقي، ولكن المقاومة في فرع المهبط تعمل على تنقيصه. ويمكن توضيح هذا عن طريق إعادة ترتيب وتسهيل

المعادلة $\left(i_p = \frac{E_c - E_a}{R_c + R_a} \left(1 + \frac{R_a}{R_c} \right) \right)$ كما يلي :

$$i_p = \frac{E_c - E_a}{R_c + R_a} \left(\frac{R_c + R_a}{R_c} \right) = \frac{E_c - E_a}{R_c}$$

ويتضح من المعادلة $\left(i_p = \frac{E_c - E_a}{R_c + R_a} \left(\frac{R_c + R_a}{R_c} \right) = \frac{E_c - E_a}{R_c} \right)$ أن التيار

الواقي الأصغر يعتمد فقط على الفرق بين جهدي القطبين ومقاومة المهبط. وبالرغم من أن مقاومة المصعد لا تؤثر على مقدار التيار الواقي الأصغر، إلا أنها تؤثر على توزيعه، وفي حالة وجود مقاومة أعلى للمصعد فإن الجزء الأعظم من التيار الواقي يذهب إلى المهبط.

ويعتبر التخفيض اللازم للتيار الواقي عن طريق زيادة مقاومة المهبط إنجازاً عملياً هاماً يؤدي إلى إنقاص معدل التآكل.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وربما تزداد مقاومة المهبط بسبب الترسيب لنواتج التفاعل الواقعة على القطب أو بواسطة تطبيق طلاء واق خاص، وفي كلتا الحالتين يغطي غشاء إضافي المهبطية، حيث يعمل على تنقيص المتطلبات للتيار الواقي بمقدار كبير. ويتضح هذا أيضاً بفحص المعادلة

$$i_p = \frac{E_c - E_a}{R_c + R_a} \left(\frac{R_c + R_a}{R_c} \right) = \frac{E_c - E_a}{R_c}$$

التي ستصبح :

$$i_p = \frac{E_c - E_a}{R_c + R_p}$$

حيث أن :

R_p : ترمز لمقاومة إضافية على المهبط بسبب وجود طلاء كالدهان.

وقد برهن الجمع بين وجود الخاصيتين وهما :

(١) الطلاء الواقي الجيد

(٢) الوقاية المهبطية

أنه الطريقة الأكثر فعالية واقتصاداً لمنع التآكل، وخاصة في حالة استعمال الأنابيب الفولاذية الملائمة للتشغيل المغمور والمعدات الأخرى الجديدة الصنع. فالوقاية المهبطية تشمل الحماية ضد أية انهيارات تقع في الطلاء وذلك بواسطة إخماد أي تدفق لتيارات التآكل عند الحدود والفواصل التي تتولد حتماً في طبقات الطلاء.

ومن ناحية أخرى، يعمل وجود الطلاءات على تخفيض المتطلبات المطلوبة للتيارات الواقية.

وحتى يكون الفلز قابلاً للتفاعل بقوة والتفاعل المهبطي شديداً، فإن مطلب الطاقة الكهربائية يصبح صعب التحقيق عملياً. وعلاوة على ذلك، يوجد أيضاً

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

خطر ينتج عن تكوين مواد قلووية مفرطة تستطيع أن تتلف المادة العضوية للطلاء، وعن إمكانية تهريب تيار التربة مما يؤدي إلى توليد ما يسمى بالتيارات الشاردة (stray currents).

وقد أصبح تطبيق الوقاية المهبطية أمراً مألوفاً في :

- مبردات أحواض الماء المفتوحة
 - خزانات الماء
 - المكثفات
 - هياكل السفن
 - خطوط الأنابيب المدفونة
 - المعدات المستخدمة تحت الأرض.
- ويعتمد الاختيار بين استعمال المصعد الذواب أو الجلفاني والمصعد الخامل مع تسليط التيار على :
- (١) نوع الحماية المهبطية
 - (٢) مكان ظروف الإلكتروليت
 - (٣) وجود مصادر للطاقة الكهربائية
 - (٤) عوامل اقتصادية مختلفة.

المتطلبات الأساسية للمصعد الجلفاني :

- (١) وجود جهد سالب ينخفض بمقدار كاف عن جهد الدائرة المفتوحة للمصاعد الموضعية.
- (٢) استقطاب مصعدي غير هام أثناء فترة الإستعمال.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٣) معدل منخفض للانحلال بدون توليد تيار كهربائي مفيد في الدائرة الخارجية.

ويمكن أن تصنع المصاعد الجلفانية من المغنسيوم، الخارصين أو الألومنيوم. ونستطيع إنتاج تيار يبلغ مقداره فقط عدة مئات من الملي أمبيرات لكل مصعد. وعلى أية حال، يمكن أن يعطي هذا وقاية كافية للتركيب أو الأداة المطلوبة، أو المحطة ذات الإتساع المحدود. وتصنع المصاعد المساعدة من الفولاذ، الكربون، الجرافيت، والديوتريرون، ويعتمد ذلك على نوع التربة وأوساط التآكل.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الوقاية المصعدية

Anodic Protection

لا يصلح استعمال الوقاية المصعدية من الناحية العملية للفلزات غير الفعالة كيميائياً (السلبية). وعلى كل حال، فإنه ما يزال ممكناً تنفيذ الوقاية لهذه الفلزات السلبية باستعمال تيار مستقطب مصعدي في وجود بيئة تأكسد ملائمة.

وقد سبق شرح الميكانيكية الأساسية التي تمثل الإستقطاب المصعدي لفلز سلبي مثل الفولاذ الذي لا يصدأ.

فشدة التيار الحرج i_{cr} ، اللازمة لحالة اللافعالية كما ذكرنا سابقاً يجب أن تتحقق بسرعة لتحديد الانحلال الكبير للفلز أثناء الفترة الابتدائية التي تسبق اللافعالية.

وعندما يصبح الفلز غير فعال، يقفز الجهد الكهربائي فجأة ليأخذ قيمة موجبة عالية، وينقص التيار بشدة، i_p وهذا التيار الصغير للغاية يلزم فقط لإبقاء اللافعالية للفلز ولمنع وقوع التآكل لتكوين معين.

ويظهر الشكل (٩٢) الترتيب اللازم لتصميم نظام وقاية مصعدية، وتتألف الأدوات اللازمة من :

(١) مولد كهربائي قادر على إنتاج تيار عال جداً

(٢) مقياس مناسب لفرق الجهد

(٣) قطب مساعد وعادة يكون من البلاتين

(٤) قطب معياري (قطب الكالوميل).

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

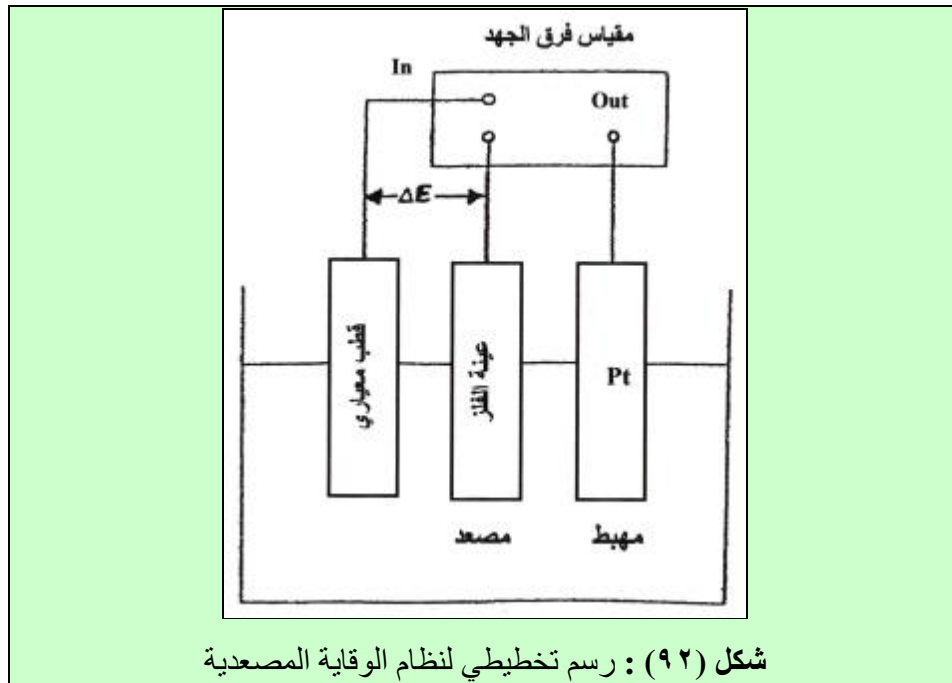
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وتعمل الأداة الفلزية المطلوب وقايتها كقطب عملي.

ومن الأمثلة النموذجية التي تم وقايتها مصعدياً :

(١) الفولاذ الذي لا يصدأ الموجود في حامض كبريتيك مركز (H_2SO_4 conc.) في ظل ظروف مؤكسدة.

(٢) التيتانيوم الموجود في حامض الهيدروكلوريك (HCl) المهيى. وتتصف الوقاية المصعدية النموذجية بمعدلات تآكل (رغم أنها صغيرة جداً) لا تنقص الى الصفر كما هو الحال في الوقاية المهبطية.



ومن الناحية الأخرى تكون :

- شدة التيار اللازمة للوقاية المصعدية أقل بكثير من شدة التيار اللازمة للوقاية المهبطية.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- وعلاوة على ذلك، تكون قدرة الترسيب المستوي للوقاية المصعدية أكبر بكثير منها في حالة الوقاية المهبطية.

المواد الواقية

Protective Materials

تشمل المواد الواقية العديد من النواتج المتباينة للغاية من فلزات ومواد عضوية وغير عضوية تستعمل لوقاية التآكل ولأغراض الزينة. وعلاوة على ذلك، فإنها تكسب السطح المحمي خصائص فيزيائية وميكانيكية معينة مثل :

(١) مقاومة الإهتراء

(٢) الصلادة

(٣) الخواص الكهربائية : مقاومة التأكسد، وخواص العزل الحرارية. وتعمل المواد الواقية بواسطة إدخال حاجز طبيعي متصل بين السطح المحمي والبيئة المحيطة به.

ويشترط في هذه الحواجز أن :

(١) تكون خاملة كيميائياً للبيئة في ظروف معينة من درجة الحرارة والضغط.

(٢) تمنع الوسط المحيط من الإختراق إلى مادة القاعدة المطلوب حمايتها.

وتسمى المادة المطلوب حمايتها بالقاعدة أو الطبقة التآكلية، وتسمى

المادة الواقية طلية، بطانة، أو تصفيحاً حسب سمكها.

ويشترط أن يكون سطح المادة المراد وقايتها نظيفاً للغاية ومجهزاً جيداً من قبل بقصد تأمين عمر طويل لأي حاجز واق. وتستعمل طرق التنظيف

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

المختلفة والمفاعلات السطحية الخاصة من أجل تأمين وربط وثيق بين المادة المحمية والطبقة التآكلية.

الطلايات الفلزية

Metallic Coatings

تشكل الطلايات الفلزية حاجزاً وقائياً ضد فعل التآكل، ويمكن تقسيمها إلى :

(١) طلايات مصعدية

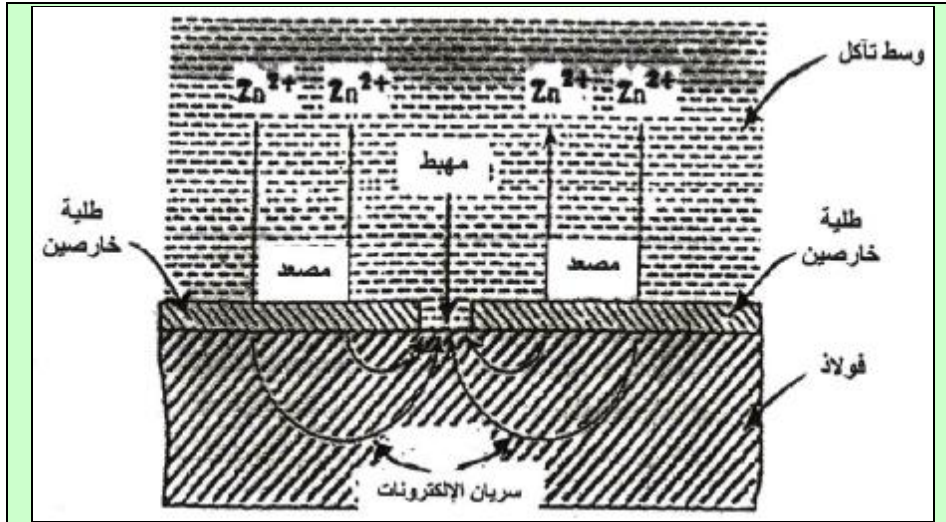
(٢) طلايات مهبطية

وتنتج الطلايات المصعدية من فلزات تكون مصعدية بالنسبة لفلز القاعدة، فعلى سبيل المثال، تكون طلايات الخارصين (Zn)، الألومنيوم (Al)، والكاديوم (Cd) مصعدية على الفولاذ لأن جهود محاليلها أكبر من جهد فلز القاعدة.

فإذا تواجدت أية ثغرات، ثقب، فواصل أو كسور في الطلايات الفلزية، كما هو الحال في طلايات الخارصين على الحديد أو الفولاذ، عندئذ تتشكل خلية جلفانية بين الخارصين والحديد المعرض. وبما أن الخارصين مصعدية $(E_{Zn}^{\circ} = -0.763 \text{ V})$ بالنسبة للحديد $(E_{Fe}^{\circ} = -0.44 \text{ V})$ ، فإنه سينحل مصعدياً جاعلاً الحديد مهبطياً، وسيسري تيار التآكل داخل الخلية الكهربية على حساب فلز الخارصين (الشكل ٩٣)

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



شكل (٩٣) : عمل الطليّة الفلزية المصعدية

ويمكن القول إن وقاية الحديد قد تحققت مهبطياً بواسطة طليّة خارصين ذوابة، ولا يقع أي هجوم على الحديد حتى يتم أولاً تآكل جميع الخارصين عملياً في المنطقة المجاورة للبقعة المعرضة. وتعتمد مساحة الحديد المحمية بفعالية من قبل الخارصين على الموصلية الكهربائية لوسط التآكل:

- ففي المحاليل ذات الموصلية الكهربائية المنخفضة، كما في بعض مياه الشرب، فإن الحديد يتأثر بسهولة عند أية كسور توجد في طليّة الخارصين والتي يزيد اتساعها من (10 mm) إلى (30 mm) .
- وفي ماء البحر، فإن الوقاية تمتد على الأقل لأكثر من (50 mm) من عرض الكسر.

ويمكن الحصول على الطليّات المهبطية عن طريق تطبيق أو طلاء فلز أكثر مهبطية (أكثر انخفاضاً في السلسلة الجلفانية) من فلز القاعدة. وتعمل

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الطلايات على حماية فلز القاعدة لأنها تملك مقاومة للتآكل أعلى من الفولاذ أو الحديد.

والفلزات التي تستعمل كطلايات مهبطية هي :

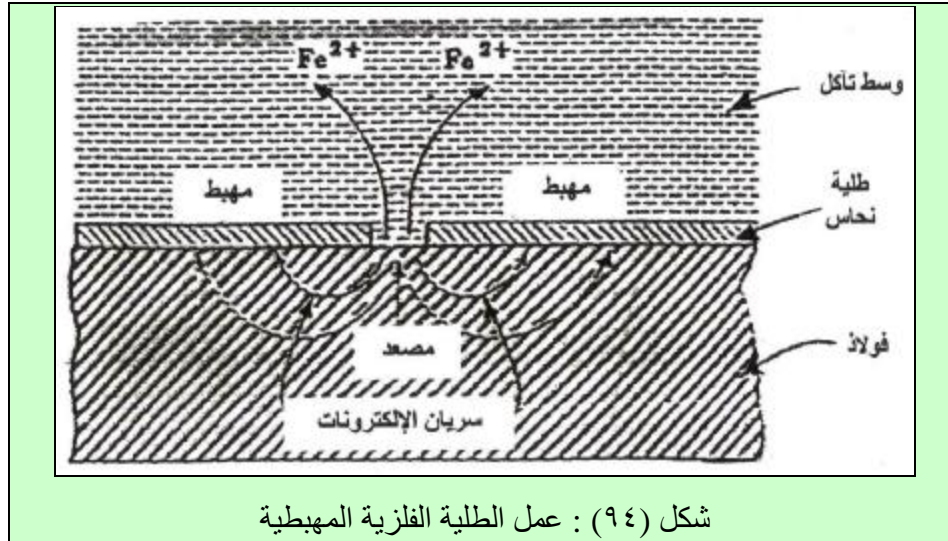
(١) النحاس (Cu)، النيكل (Ni)، الكروميوم (Cr)، الفضة (Ag).

(٢) بدرجة أقل الفلزات الثمينة مثل الذهب (Au) والبلاتين (Pt).

وتقدم الطلايات المهبطية وقاية فعالة لفلز القاعدة فقط عندما تكون متواصلة تماماً وخالية من الثقوب.

وتسبب الطلايات المسامية تآكلاً تلقائياً لفلز القاعدة يكون أكبر بكثير من عدم وجودها.

ويوضح الشكل (٩٤) ميكانيكية الوقاية بالطلايات المهبطية. وسيتعرض الحديد، وهو مصعدي بالنسبة للطلاية لهجوم محلي شديد على الثقوب، مما ينتج عنه تنقير وتثقيب لفلز القاعدة.



الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وجدير بالذكر أن الجمع بين مصعد صغير جداً ومساحة واسعة للمهبط هو أمر خطير للغاية. ويمكن لبعض الفلزات تحت بعض الظروف من اللافعالية (السلبية الكيميائية) الناجحة أن تعكس قطبيتها، وتصبح عندئذ مهبطية بالنسبة للفولاذ أو الحديد.

ويمكن تطبيق الطليقات الفلزية على الفلزات والمواد البلاستيكية، أو الخزفيات بواسطة طرق متعددة، ويعتمد ذلك على :

- (١) السمك
- (٢) درجة الوقاية
- (٣) خواص الطبقة التآكلية (القاعدة) والمادة الحامية.

وتتم هذه الطرق بواسطة عمليات :

- (١) الترسيب الكهربائي
- (٢) التغطية
- (٣) الترسيب البخاري
- (٤) الإنتشار.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الطلايات التحويلية الكيميائية Chemical Conversion Coatings

تعريف :

الطلايات التحويلية الكيميائية هي حواجز غير عضوية تحضر بواسطة تفاعلات كيميائية أو إلكتروكيميائية (كهربية) مع سطح فلز القاعدة. وتختلف عن الدهانات ومعظم الطلايات الفلزية في أنها جزء متكامل من فلز القاعدة.

ويمكن أن تجد الطلايات التحويلية تطبيقاً مفيداً في :

- (١) أغراض الزخرفة
- (٢) تحسين مقاومة التآكل للفلز
- (٣) استعمالها كقاعدة للتشريب مع الدهانات، المنيا، طلاء الملك.

أقسام الطلايات التحويلية

- (١) طلايات الفوسفات، الكرومات، أكاسيد كيميائية.
 - (٢) طيات أنودية تتم بطريقة المعالجة المصعدية.
- وتركب الطلايات الأنودية (anodized) على الألومنيوم (Al)، المغنسيوم (Mg) وسبائكها بواسطة عمليات إلكتروليتيية تتم بجعل فلز القاعدة مصعداً في وجود وسط مؤكسد مناسب. وتتكون الطلية نتيجة لتأكسد يبدأ تدريجياً على سطح الألومنيوم، كما يكون الغشاء الأكسدي رقيقاً في بادئ الأمر، حيث ينمو من سطح الفلز نحو الخارج ويزداد في السمك باستمرار التأكسد.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الطلايات العضوية والبطانات Organic Coatings and Lingins

تعريف

الطلايات العضوية والبطانات هي حواجز أو غطاءات عضوية خاملة توضع على سطوح الفلزات والمواد الإنشائية الأخرى بغرض كل من الوقاية من التآكل والزخرفة. وتسمى الحواجز الواقية التي يبلغ سمكها الكلي حوالي (0.4 mm) بالطلايات العضوية. وتعرف الحواجز التي يزيد سمكها عن ذلك بالطلايات الصمغية والبطانات.

وتعتمد القيمة الواقية للطلاء العضوي على :

- (١) مقدار خموله الكيميائي بالنسبة لوسط التآكل
- (٢) التصاقه السطحي الجيد
- (٣) عدم النفاذية للماء، الملح، الغازات.
- (٤) طريقة تطبيقه المناسبة.

ويعتمد مقدار اللانفاذية للطلاية مباشرة على مقدار سمكها شريطة أن تكون متواصلة ومنتظمة.

وفي حلة السمك الصغير، يصعب تجنب وجود الثقوب الدقيقة والفواصل في الطلية، خاصة فوق الأطراف الحادة، النتوءات، مناطق اللحام، الشقوق والعيوب السطحية الأخرى.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

وعلاوة على ذلك، يوجد دائماً احتمال وجود فعل حتي وتآكل يمكن أن يؤدي بسهولة الى تحطيم وحدة اتصال الغشاء الرقيق. وعند اختيار السمك المناسب، يجب الأخذ بالإعتبار جيداً جميع العوامل التي تجابه عادة في ظروف الإستعمال.

وتتميز الطليات العضوية بتطبيقات لا تحصى في ظروف يكون فيها مقدار التآكل للفلز غير المحمي أقل من (1 mm) لكل سنة. وإذا كانت ظروف الإستعمال أكثر شدة، عندئذ تستعمل الطليات الصمغية والبطانات لأغراض الحماية.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

المواد الخزفية الواقية Ceramic Protective Materials

تشمل هذه الفئة عادة الطليات الخزفية، البطانة الزجاجية، والمينا البورسلانية.

وتتألف الطليات الخزفية بصورة رئيسية من الألومينا، الزركونيا، الماغنيسيا التي تطلّى بطريقة "الرسن بالذهب" أو بعملية "الزلق". ويتراوح سمك الطليات من 25 μm إلى 75 μm ، وتظهر مسامية يبلغ مقدارها من 8 إلى 15 % ، مما يجعلها نفاذة لوسط التآكل، ولتحسين ذلك، فإنها كثيراً ما تطلّى بالمواد الراتنجية مما يحد من استعمالها على درجات الحرارة العالية ويغير أيضاً من مقاومتها للتآكل.

وتستعمل الطليات الأكسيدية للأغراض التالية

- (١) منع تأكسد الفلزات على درجات الحرارة المرتفعة
 - (٢) إكساب الفلزات مقاومة جيدة للاهتراء وإصدار حرارة كافية
- وكثيراً ما تتعرض الطليات للتلف بفعل الصدمات الحرارية أو قوى التصادم.
- والبطانة الزجاجية هي جسم كثيف يشبه الزجاج، وتطلّى بسمك يبلغ (0.6 mm) أو أكثر على سطح فلز القاعدة.
- وتتميز التراكيب الغنية بالسليكا بمقاومة فائقة كالزجاج ومقاومة جيدة نسبياً للحرارة.

الفصل الحادي والعشرون : ضبط ومنع التآكل

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وتكون البطانات الزجاجية حساسة جداً للإتلاف الميكانيكي والصدمات الحرارية مما يحد كثيراً من تطبيقاتها.

وأكثر العوامل أهمية لتأمين العمر الطويل والإستعمال الأفضل هو :

- (١) التحضير الفائق لسطح فلز القاعدة والتصميم الجيد
- (٢) إزالة جميع الأقطار الحادة
- (٣) ملاحظة السمك المنتظم
- (٤) الإلتصاق الجيد
- (٥) مواعمة معامل التمدد الحراري للبطانة الزجاجية وفلز القاعدة.

وأحسن طريقة للحصول على المواعمة المذكورة هي تعديل التركيب للطلاء المطحون. وتشبه المينا البورسلانية في طبيعتها البطانة الزجاجية ولكن يصل سمكها الكلي عند التطبيق فقط حوالي (0.025 mm)، مما يجعلها أكثر مقاومة للصدمة الحرارية، ومع ذلك يخفض من مقاومتها للتآكل.

الفصل الثاني والعشرون
الطبيعة الفيزيائية للفلزات
المترسبة كهربياً
PHYSICAL NATURE OF
ELECTRODEPOSITED METALS

الفصل الثاني والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثاني والعشرون

الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربياً

Physical Nature of Electrodeposited Metals

تتوقف خصائص الفلزات التي تترسب عند الأقطاب في عمليات التحليل الكهربائي على جملة عوامل منها :

(١) كثافة التيار Current Density

- تتعادل الأيونات الفلزية عند أقطاب الكاثود ببطء إذا كانت كثافة التيار المار في القطب قليلة، وينتج عن ذلك نوى بلورية على سطح القطب بكميات محسوسة.
- وإذا استمر الأمر على هذا المنوال أصبحت المادة المترسبة على سطح القطب على هيئة بلورات كبيرة وخشنة.
- وتزيد سرعة تكوين النوى البلورية بازدياد كثافة التيار، ويصبح الراسب المتكون عندئذ على هيئة حبيبات بلورية ناعمة
- وتكون الحبيبات البلورية بشكل نتوءات بارزة إذا أصبحت كثافة التيار عالية جداً.
- وعندما يصبح التيار المار في القطب أكثر من تيار الانتشار (diffusion current) فإن ترسب الفلز على القطب يكون عند ذاك مصحوباً بتحرر فقاعات غاز الهيدروجين.

اثر فقاعات غاز الهيدروجين المصاحبة لترسب الفلز

- (١) تؤدي فقاعات الهيدروجين المصاحبة لترسب الفلز إلى جعل الراسب الفلزي إسفنجي القوام كثير المسامات.

الفصل الثاني والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٢) تعادل أيونات الهيدروجين عند الكاثود يجعل المحلول المجاور للكاثود أكثر قاعدية عن سائر المحلول، وبذلك يسهل ترسب أملاح قلوية على سطح القطب. وإذا حدث ترسب مثل هذه الأملاح على الكاثود فإن سطحه يصبح مغطى ببثورات ناعمة سوداء اللون.

الفصل الثاني والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٢ تركيز الإلكتروليت Concentration of Electrolyte

يمكن تقليل احتمال تكون الرواسب البلورية الخشنة على سطح الكاثود باستعمال :

- تيار كثافته عالية
- بزيادة تركيز الإلكتروليت في المحلول

أثر زيادة تركيز الإلكتروليت

إن زيادة تركيز الإلكتروليت تؤدي بالإضافة إلى تكوين رواسب بلورية ناعمة الى :

- (١) التقليل من احتمال تحرر غاز الهيدروجين عند القطب
- (٢) تقل سرعة تكوين النوى البلورية على سطح القطب عند زيادة تركيز أيونات الفلز التي تتعادل عند القطب.
- (٣) يمكن أن تؤدي زيادة تركيز أيونات الفلز الى الزيادة في سرعة نمو النوى البلورية على سطح القطب أفقياً وليس نمواً عمودياً على السطح.

٣ درجة الحرارة Temperature

يؤدي ارتفاع درجة الحرارة للمحلول الإليكتروليتي أثناء عملية التحليل الكهربى إلى :

- (١) زيادة سرعة انتشار الأيونات الفلزية باتجاه الكاثود
- (٢) زيادة سرعة الإنتشار تؤدي الى ازدياد سرعة نمو البلورات الفلزية على سطح الكاثود مما ينتج عنه بلورات كبيرة و خشنة على السطح.
- (٣) تقليل فولتية الهيدروجين (الإستقطاب) على الكاثود فيزداد بذلك احتمال تحرر هذا الغاز في نفس الوقت الذي يتم فيه ترسب الفلز على القطب.

الفصل الثاني والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٤) المادة الغروية Colloidal Material

يكون الفلز المترسب على الكاثود أثناء عملية التحليل الكهربائي على هيئة بلورات خشنة في غالب الأحيان، ولكن بالإمكان جعل الفلز المترسب على شكل بلورات ناعمة إذا أضيفت بعض المواد الغروية أو العضوية إلى محلول الإليكتروليت.

كمية الغرويات المضافة وأثره على خواص الفلز المترسب

يجب أن تكون الكمية المضافة من هذه المواد في حدود (0.05 g/L) من محلول الإليكتروليت، وإذا زادت هذه الكمية فإن الفلز المترسب يصبح عندئذ هشاً سهل التفتت ولا يلتصق بسطح القطب.

أمثلة للغرويات المضافة

المواد المستعملة لهذا الغرض كثيرة منها :

- الجيلاتين
- المطاط
- بعض الأصماغ
- الكافور
- بعض السكريات والقلويدات.

ميكانيكية عمل المواد الغروية المضافة

يظهر أن المادة الغروية أو العضوية المضافة إلى محلول الإليكتروليت تعاني امتزازاً (adsorption) على سطوح النوى البلورية التي تتكون أول الأمر على سطح الكاثود، وبذلك فإنها تساعد على تغيير طبيعة تلك النوى البلورية بحيث يصبح الفلز المترسب على الكاثود على هيئة بلورات ناعمة. ويعني هذا أن المواد الغروية أو العضوية المضافة إلى محلول

الفصل الثاني والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الإليكتروليت تساعد على إزالة خشونة النوى البلورية التي تتكون في بداية عملية الترسيب على القطب وتمهد الطريق لتكوين نوى بلورية ناعمة.

٥) طبيعة القطب Nature of the Electrode

تلعب طبيعة القطب دوراً مهماً في تحديد أشكال وحجوم النوى البلورية التي تتكون على سطح القطب أثناء عملية التحليل الكهربائي. فالمعلوم أن سطح أي قطب له طبيعة بلورية معينة ويكون في الغالب خشناً. وعندما يترسب فلز ما على سطح القطب فإن النوى البلورية التي تتكون باديء الأمر تنظم نفسها على الأجزاء المختلفة من سطح الكاثود بصورة مماثلة إلى حد كبير للترتيب البلوري لسطح الكاثود، وكأن النوى البلورية التي تتكون على السطح تكرر صورة السطح نفسها.

٦) طبيعة الإليكتروليت The electrolyte

أثر نوع الأنيون على الراسب

تختلف طبيعة الفلز الذي يترسب على الكاثود بحسب الأنيون (anion) (الأيون السالب) الموجود في محلول الإليكتروليت.

مثال توضيحي

- الرصاص (Pb) الذي يترسب على الكاثود من محلول نترات الرصاص $(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)$ يكون عادة خشناً على شكل بلورات كبيرة.
- يمكن ترسيب طبقة من الرصاص الناعم على الكاثود عند استعمال محلول فلوريد السيليكون أو محلول فلوريد البورون.

الفصل الثاني والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أثر تكافؤ الكاتيون

يلعب تكافؤ الكاتيون (الأيون الموجب) دوراً مهماً في تغيير طبيعة الفلز الذي يترسب على الكاثود.

مثال توضيحي

- الرصاص الذي يترسب على الكاثود باستعمال محلول يحتوي على أيونات الرصاص الرباعية (Pb^{4+}) يكون اسفنجياً
- يصبح الرصاص المترسب على القطب بشكل بلورات كبيرة وخشنة عند استعمال محلول يحتوي على أيونات الرصاص الثنائية (Pb^{2+}).

أثر الأيونات المعقدة

(١) معقدات السيانيدات

- يمكن ترسيب فلز على كاثود بهيئة طلاء صقيل عند استعمال محاليل تحتوي على أيونات معقدة كالسيانيدات (CN). فالفضة (Ag) المترسبة على الكاثود من محلول نترات الفضة ($Ag(NO_3)$) تكون عادة على هيئة بلورات خشنة كبيرة.
- بينما تكون الفضة المترسبة كطلاء ناعم صقيل إذا حصل الترسيب من محلول يحتوي على سيانيد الفضة ($Ag(CN)$).

الميكانيكية

التفسير الأول

يعتقد بعض العلماء أن تكوين بلورات ناعمة وصقيلة من الفضة على سطح الكاثود منوط باستعمال تراكيز ضئيلة من أيونات الفضة (Ag^+) في

الفصل الثاني والعشرون: الطبيعة الفيزيائية للفلزات المترسبة كهربياً

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

المحلول، ويتحقق ذلك باستعمال معقد من سيانيد الفضة $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$. ويعتقد أن قليلاً من ملح الفضة يترسب أيضاً على سطح نوى الفضة المتكونة أول الأمر، وأن هذا الملح يقوم عندئذ مقام العامل الغروي أو العضوي الذي يمنع تكوين البلورات الخشنة. ويفسر ترسب الفضة من أيون السيانيد المعقد بتكون أيونات مثل $\text{Ag}_2(\text{CN})^+$ تدخل المحلول.

التفسير الثاني

وهناك تفسير آخر لما يحدث عند الكاثود في عملية التحليل الكهربائي مفاده أن الأيونات التي تعاني التعادل عند الكاثود هي أيونات سيانيد الفضة $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ التي تختزل أول الأمر إلى أيونات $\text{Ag}(\text{CN})^{2-}$ وهذه لا تلبث أن تتفكك إلى ذرات فضة مترسبة على القطب وأيونات سيانيد تدخل المحلول.

(٢) معقدات الكروم

يجري ترسيب الكروم (Cr) كهربياً من محاليل تشتمل على حامض الكروميك وكميات قليلة من الأنيونات كالكبريتات. إن وجود الأنيونات يؤدي إلى تكوين حاجز من معقد الكروميك – الكرومات على الكاثود مما يمنع عندئذ اتصال القطب بالمحلول ويؤدي بالتالي إلى توقف عملية الترسيب على الكاثود.

الفصل الثالث والعشرون: تعادل الأيونات المترسبة المختلفة في آن واحد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثالث والعشرون

تعادل الأيونات المختلفة في آن واحد

**SIMULTANEOUS DISCHARGE
OF VARIOUS IONS**

الفصل الثالث والعشرون: تعادل الأيونات المترسبة المختلفة في آن واحد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

الفصل الثالث والعشرون

تعادل الأيونات المختلفة في آن واحد

Simultaneous Discharge of Various Ions

يمكن لنوعين مختلفين من الكاتيونات (الأيونات الموجبة) الموجودة في محلول إلكتروليتي التعادل عند سطح القطب معاً في آن واحد. ولهذا الموضوع أهمية بالغة لما له من علاقة وثيقة :

- بتحضير السبائك
- وبموضوع تحرر غاز الهيدروجين في نفس الوقت الذي يجري فيه ترسب فلز على الكاثود.

وبافتراض أن الجهد العكوس للفلز (A) في محلول يحتوي على أيونات الفلز بفعالية (a_{A^+}) هو (E) فإن :

$$E = E_A^{\circ} - \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+}$$

ويصبح جهد التعادل (الإختزال) من الناحية النظرية مساوياً لـ (E_{dis}) حيث :

$$E_{dis} = - E_A^{\circ} + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+}$$

الفصل الثالث والعشرون: تعادل الأيونات المترسبة المختلفة في آن واحد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

أما جهد التعادل عملياً فتحدده العلاقة التالية :

$$E_{\text{dis}} = -E_A^{\circ} - \eta_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+}$$

حيث أن :

η_A : فوق الفولتية لتحرر الفلز A على الكاثود

E_A° : جهد الإختزال القياسي للفلز A

Z_A : عدد شحنات الأيون

ويبلغ جهد التعادل العملي لفلز آخر مثل B :

$$E_{\text{dis}} = -E_B^{\circ} - \eta_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+}$$

وعندما يحتوي المحلول على أيونات (A^+, B^+) ، فإن هناك احتمال لاختزال نوعي الأيونات في وقت واحد وترسبهما بالتالي معاً على الكاثود. ويتحقق ذلك عندما يكون :

$$-E_A^{\circ} - \eta_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^{\circ} - \eta_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+}$$

الفصل الثالث والعشرون: تعادل الأيونات المترسبة المختلفة في آن واحد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

$$\left(-E_A^0 - \eta_A + \frac{RT}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^0 - \eta_B + \frac{RT}{Z_B F} \ln a_{B^+} \right)$$

ويلاحظ من المعادلة أن ترسب الفلزين (A, B) في وقت واحد على الكاثود منوط بتحقيق إحدى الحالات الثلاث المبينة أدناه :

أ) عندما تكون الجهود القياسية متقاربة $(E_A^0 \approx E_B^0)$ ، ويكون فوق الفولتية (η_A, η_B) هو الآخر صغير جداً، فالترسب الآني للفلزتين يمكن أن يتم عندئذ بالتحكم بالفعاليات الأيونية (a_{A^+}, a_{B^+})

مثال توضيحي (1)

الجهود الاختزالي القياسي للرصاص يبلغ $(E_{Pb}^0 = -0.126 \text{ V})$ وللقصدير $(E_{Sn}^0 = -0.140 \text{ V})$ ، وأن فوق الفولتية لتحرر كل من الفلزين (η_{Pb}, η_{Sn}) على الكاثود هو مقدار صغير جداً، وعليه فالتحكم في الفعاليات الأيونية كفيل عندئذ بترسيب الفلزين على القطب في وقت واحد وذلك من محلول يحتوي على الكلوريد أو الفلوروبورات. ونظراً لأن فوق فولتية الهيدروجين على هذه الفلزات عال نسبياً فإنه ليس هناك احتمال لتحرر هذا الغاز في نفس الوقت الذي يترسب فيه الفلزان على الكاثود.

الفصل الثالث والعشرون: تعادل الأيونات المترسبة المختلفة في آن واحد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

مثال توضيحي (٢)

يمكن ترسيب النحاس (Cu) والبيزموث (Bi) معاً على الكاثود من محاليل أملاحها البسيطة، حيث أن الجهد الإختزالي القياسي للفليزين هو: $(E_{Bi}^{\circ} = + 0.23 \text{ V}, E_{Cu}^{\circ} = + 0.337 \text{ V})$ ، وفوق الفولتية لتحرر كل فلز هو مقدار صغير جداً.

إن تركيب مزيج من الفليزين اللذين يترسبان معاً على الكاثود يتوقف على تراكيز أيونات كل من الفليزين في المحلول.

(ب) قد يكون مقدار فوق الفولتية مقداراً محسوساً، ومع ذلك فإنه يمكن ترسيب فليزين معاً في آن واحد عند التحكم في التراكيز الأيونية للفليزين في المحلول شريطة أن يكون :

$$(- E_B^{\circ} - \eta_B) \approx (- E_A^{\circ} - \eta_A)$$

ويعني هذا أنه عندما يزداد جهد الإختزال القياسي لفليز (E°) فإنه لا بد أن تقل قيمة فوق الفولتية له أو بالعكس بحيث يبقى مجموع المقدارين (بغض النظر عن إشارتيهما) لأحد الفليزين مساوياً أو مقارباً جداً لمجموع المقدارين بالنسبة للفليز الآخر.

مثال توضيحي

جهد اختزال الخارصين (Zn) من محلول مولاري من كبريتات الخارصين $(ZnSO_4)$ يبلغ $(- 0.77 \text{ V})$ كما يبلغ الجهد النظري لتعادل أيونات الهيدروجين من محلول متعادل $(- 0.4 \text{ V})$. فالهيدروجين إذاً يتوقع أن يتحرر قبل الخارصين على الكاثود، إلا أن فوق الفولتية العالي لتحرر الهيدروجين على الخارصين (ومقداره تقريباً 0.8 V) يكفي لجعل جهد

الفصل الثالث والعشرون: تعادل الأيونات المترسبة المختلفة في آن واحد

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

تعادل أيونات الهيدروجين مقارباً لجهد اختزال أيونات الخارصين، وبذلك يكون ترسب الخارصين مصحوباً بتحرر فقاعات من غاز الهيدروجين.

ج) قد تختلف المقادير الثلاثة (a, η, E°) للفلز الواحد عما للفلز الآخر، ومع ذلك فإن قيمة (E_{dis}) لأحد الفلزين تصبح مقاربة لما للفلز الآخر. إن التغيرات التي تحدث في قيم (η, E°) يمكن تلافيها بتغيير الفعالية a .

مثال توضيحي

يختلف جهد ترسب الكاديوم $(E_{Cd}^{\circ} = -0.42 \text{ V})$ عن جهد ترسب النحاس $(E_{Cu}^{\circ} = +0.337 \text{ V})$ أو الخارصين $(E_{Zn}^{\circ} = -0.763 \text{ V})$ ولكن بالإمكان ترسيب أي فلزين من هذه الفلزات الثلاثة في وقت واحد رغم التباين الموجود في قيم جهود الإختزال القياسية لهذه الفلزات. فيمكن مثلاً ترسيب الكاديوم والنحاس معاً بالتحكم في فعالية أيونات كل من الفلزين في المحلول. ويمكن تحقيق ذلك بإضافة سيانيد البوتاسيوم إلى المحلول المحتوي على أيونات الكاديوم وأيونات النحاسيك وبذلك تتكون معقدات أيونات كل فلز، وهي معقدات السيانيد للنحاس ومعقدات السيانيد للكاديوم. ونظراً لاختلاف ثابت الإستقرار للمعقدين، فإنه يمكن عندئذ التحكم في تركيز أيونات كل من الفلزين في المحلول بالشكل الذي يجعل جهدي ترسب الفلزين متقارباً.

الفصل الرابع والعشرون: فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الفصل الرابع والعشرون

فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي

**SEPARATION OF METALS
BY ELECTROLYSIS**

الفصل الرابع والعشرون: فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاني

الفصل الرابع والعشرون

فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي

Separation of Metals by Electrolysis

يمكن فصل فلز عن فلز آخر كميًا بطريقة التحليل الكهربائي. ويتطلب ذلك التحكم التام في ظروف التحليل بحيث نجعل جهد ترسب أحد الفلزين مختلفاً بمقدار معقول عن جهد ترسب الفلز الآخر. وإذا كانت الجهود القياسية للفلزات المعدنية متقاربة، وكانت قيم فوق الفولتية للفلزات المراد ترسيبها صغيرة جداً، فإنه يجب والحالة هذه التحكم في التراكيز الأيونية لتحقيق الفروق المعقولة بين جهود الترسيب للفلزات المختلفة (معادلة

$$: \left(-E_A^0 - \eta_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^0 - \eta_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+} \right)$$

$$-E_A^0 - W_A + \frac{R T}{Z_A F} \ln a_{A^+} = -E_B^0 - W_B + \frac{R T}{Z_B F} \ln a_{B^+}$$

إن تركيز أيونات الفلز يعاني تناقصاً مستمراً أثناء عملية التحليل الكهربائي مع استمرار تحرره عند الكاثود، ويصبح جهد القطب عندئذ أكثر كاثودية (cathodic) أي يقل جهد اختزال القطب تدريجياً حتى يصبح مساوياً لجهد اختزال الكاثود بمقدار $(3 \times 0.059 \text{ V})$ في حالة الأيون الأحادي التكافؤ، أو $(3 \times 0.0295 \text{ V})$ في حالة الأيون ثنائي التكافؤ عندما يتناقص تركيز أيونات الفلز في المحلول إلى (0.001) من التركيز الأصلي.

ويسهل فصل فلزين بصورة كمية إذا أصبح الفرق بين جهدي ترسيبهما

في حدود (0.2 V) .

الفصل الرابع والعشرون: فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال توضيحي (١)

إذا احتوى لتر من محلول على مول واحد من ملح كل من الفضة (Ag) والنحاس (Cu) والكاديوم (Cd)، فإن ترسيب هذه الفلزات على الكاثود يتم عند جهود ($E_{\text{Ag}}^{\circ} = 0.799 \text{ V}$, $E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$, $E_{\text{Cd}}^{\circ} = -0.4 \text{ V}$).

إن الفرق بين هذه الجهود الثلاثة تدل بأنه يسهل فصل الفضة أولاً قبل تحرير ترسيب النحاس والكاديوم، ومن ثم يتم فصل النحاس كلياً قبل أن يبدأ الكاديوم بالترسيب. ولا بد من الإشارة هنا أن التيار الذي يجب إمراره في المحلول أثناء كل عملية يجب أن يبقى أقل من تيار الانتشار لتلك العملية.

قد يتساو جهدا الترسيب لفلزين عند ظروف معينة، ولكن مع ذلك بالإمكان فصل الفلزين عن بعضهما عند تغيير تلك الظروف.

مثال توضيحي (٢)

للنيكل (Ni) والخاصين (Zn) نفس جهد الترسيب في محلولهما عند درجة حرارة (20°C) ولكن اختلاف الجهدين عن بعضهما يصبح معقولاً عند تسخين المحلول إلى درجة حرارة (90°C) وإجراء عملية التحليل الكهربائي في تلك الدرجة الحرارية.

مثال توضيحي (٣)

ينفصل النحاس ($E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0.337 \text{ V}$) والبيزموت ($E_{\text{Bi}}^{\circ} = 0.230 \text{ V}$) معاً عند التحليل الكهربائي لمحاليلهما في الظروف الاعتيادية بسبب تقارب جهدي ترسيبهما.

الفصل الرابع والعشرون: فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

لكن كيف يمكن فصل أيونات النحاس (Cu^{2+}) عن أيونات
الزيموث (Bi^{2+}) في المحلول المحتوي عليهما؟

والجواب هو :

بإضافة السيانييد إلى محلول أيونات العنصرين (Bi, Cu) فإنه يتكون معقد من سيانييد النحاسيك مصحوباً بنقصان ملحوظ في جهد اختزال النحاسيك، ويمكن عندئذ فصل النحاس والإبقاء على الزيموث في المحلول، حيث لا يعاني جهد اختزال أيونات الزيموث أي تغير بسبب إضافة السيانييد وذلك عند إضافة قليل من حمض الستريك (citric acid) أو حمض الترتريك ($\text{HO}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$) (tartaric acid) إلى المحلول.

(س) ما الطريقة العملية لإبقاء جهد الكاثود ثابتاً أثناء عملية التحليل الكهربائي؟

يجب التأكيد أنه لا بد من الإبقاء على جهد الكاثود ثابتاً أثناء عملية التحليل الكهربائي

ويمكن تحقيق ذلك بالآتي :

(١) ربط الكاثود بقطب مرجع، كقطب الكالوميل، وقياس جهد الخلية المتكونة بواسطة فولتامتر (مقياس الجهد)، حيث يتسنى عندئذ معرفة جهد الكاثود أثناء عملية التحليل الكهربائي بصورة مستمرة. ويمر تيار شدته من 3 إلى 10 أمبير خلال المحلول أول الأمر، ويقاس بعد ذلك جهد الكاثود والتيار المار فيه.

الفصل الرابع والعشرون: فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٢) تقليل التيار المار باستمرار أثناء عملية التحليل الكهربائي وترسب الفلز على الكاثود حتى يبقى الكاثود محافظاً على قيمته. ويمكن بهذه الطريقة منع كثافة التيار من التغير وبلوغ تيار الانتشار.

وعندما يقل التيار المار في المحلول إلى (0.2 A) فإن جهد الكاثود يكون قد قل بمقدار (0.2 V)، ويكون التركيز المتبقي من الأيونات في المحلول عندئذ صغير جداً يمكن إهماله حيث يكون الفلز قد ترسب كميّاً على الكاثود.

الفصل الرابع والعشرون: فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

إزالة الإستقطاب لترسب الفلز

Depolarization of Metal Deposition

قد يكون الفلز الذي يتحرر عند الكاثود قادراً على الذوبان فيه لتكوين محلول أو مركب، فيحدث الترسيب عندئذ عند جهد أقل بكثير عن الجهد المحسوب نظرياً أو عملياً، وتسمى هذه الظاهرة بإزالة الإستقطاب لترسب فلز.

مثال توضيحي

يتضح ذلك عند تعادل أيونات الصوديوم (Na^+) (أو أيونات الفلزات القلوية) من محلول أحد أملاح الصوديوم المتعادلة أو القاعدية على كاثود الزئبق المتقاطر، فالجهد العكوس لاختزال أيونات الصوديوم من محلول يحوي واحد مكافئ في اللتر من أحد أملاح الصوديوم هو ($- 2.7 \text{ V}$) ويزوب الصوديوم المتحرر في كاثود الزئبق المتقاطر مكوناً مملغم الصوديوم فينخفض جهد تعادل أيونات الصوديوم عندئذ إلى ($- 1.2 \text{ V}$).

والمعلوم أن جهد تعادل أيونات الهيدروجين من محلول متعادل ($\text{pH} = 7$)

يبلغ حوالي ($- 0.413 \text{ V}$)*. ولما كان فوق الفولتية لتحرر الهيدروجين

على الزئبق هو حوالي (0.8 V) فإن جهد تحرر الهيدروجين على الزئبق يبلغ ($- 1.2 \text{ V}$) تقريباً. ولما كانت هذه القيمة بقدر جهد اختزال الصوديوم المذكورة أعلاه، فمن المتوقع تحرر الهيدروجين والصوديوم معاً عند الكاثود في هذه العملية.

*يحسب جهد قطب الهيدروجين وفقاً للعلاقة التالية ($E = - 0.0591 \text{ pH}$) وبالتالي فإن الجهد في حالة المحلول المتعادل أي عند ($\text{pH} = 7$) يحسب وفقاً لهذه العلاقة كما يلي :

$$E = - 0.0591 \text{ pH} = - 0.0591 \times 7 = - 0.4137 \text{ V}$$

الفصل الرابع والعشرون: فصل الفلزات بالتحليل الكهربائي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وإذا كان الإلكتروليت المستعمل في عملية التحليل الكهربائي ملحاً متعادلاً فإن تحرر أيونات الهيدروجين من المحلول عند الكاثود يجعل المحلول المجاور للكاثود قاعدياً، وهذا بدوره يخفض جهد تحرر الهيدروجين عند الكاثود إلى (1.6 V -). وإذا حدث مثل هذا الأمر فإن تحرر الصوديوم عند الكاثود $(\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}(\text{s}))$ لن يصاحبه تحرر غاز الهيدروجين $(2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2(\text{g}) \uparrow)$.

الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الخامس والعشرون

العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

TECHNICAL ELECTROCHEMICAL
PROCESSES

الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الخامس والعشرون

العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

Technical Electrochemical Processes

تنقسم العمليات الكهروكيميائية التطبيقية الى قسمين رئيسيين هما :

(١) العمليات المصعدية

(٢) العمليات المهبطية

وذلك حسب أي القطبين يحدث عنده التفاعل الأكثر أهمية.

أولاً : العمليات التطبيقية المهبطية (الكاثودية) ذات الأهمية الصناعية

(Cathodic Technical Processes of Industrial Importance)

معظم العمليات التطبيقية المهبطية تتركز في ترسيب الفلزات كهربياً

(electrodeposition) أو الإختزال كهربياً (electroreduction)

لمحتويات المحلول في وجود الهيدروجين المتولد كهربياً.

وهناك نوع آخر من العمليات التطبيقية المهبطية الهامة وهي عملية الوقاية

المهبطية والتنظيف الكهربى (electrocleaning) وأهم العمليات

المذكورة أعلاه عمليات ترسيب الفلزات كهربياً وهي تشكل كل من :

(١) عمليات الطلاء بالكهرباء (electroplating)

وفيهما يتم الطلاء لفلز واحد أو لسبيكة معينة على فلز آخر بقصد الوقاية من

التآكل أو التجميل أو الزخرفة.

الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(٢) استخلاص الفلزات كهربياً

(electrowinning of metals = electrolytic extraction of metals)

وفيها يتم استخلاص الفلز من خاماته الطبيعية عن طريق تحويله لأملاح قابلة للذوبان ثم يرسب بعد ذلك بفعل الكهرباء.

(٣) عملية التنقية الكهربائية

purification (electrolytic refining)

وفيها يذوب الفلز الخام مصعدياً ويتم ترسيبه بعد ذلك على المهبط من نفس الفلز بشرط أن يكون نقياً (على المهبط).

(٤) استخلاص الفلزات من مصهور أملاحها

كما في حالة الألومينيوم، ولا يجري استخلاص الفلزات من محلول أملاحها لأن الفلز في هذه الحالة يكون نشطاً ويستطيع أن يفكك الماء وتكون النتيجة النهائية هو تحليل الماء بدلاً من الحصول على الفلز، كما يجب أن يكون الملح مصهوراً حتى يعطي لأيونات الإنطلاقية اللازمة لكي تتحرك في اتجاه الأقطاب وتتم التفاعلات عند الأقطاب.

(٥) عمليات التشكيل والتصلب بالكهرباء electroforming

وذلك عن طريق ترسيب الفلز كهربياً في مواضع بها شروخ أو ثقب ... الخ على شرط أن يتم عزل باقي جسم الفلز السليم بواسطة أي مادة غير قابلة للتوصيل الكهربائي مثل الورنيش السيلولوزي.

الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٦) الطباعة بالكهرباء electrotyping

وتستخدم في عمل بلوكان الطبع الخاصة بصناعة الأسطوانات الصوتية.

٧- تحليل الماء من محاليل قلوية

تعتبر هذه العملية مصدر هام من مصادر الهيدروجين، وهي عملية مهبطية أيضاً، ويمكن أن نستخدم هذا الهيدروجين للإختزال أثناء عملية إنتاجه، وتسمى العملية في هذه الحالة الإختزال الكهربائي (electroreduction) ومن ضمن الأمثلة التطبيقية لعمليات الإختزال تحويل النيتروبنزين إلى أروبنزين أو أنيلين حسب الظروف من كثافة التيار وجهد المهبط ودرجة الحرارة ومادة المهبط.

٨- تحضير مساحيق الفلزات بالتحليل الكهربائي

Preparation of metal powder

٩) كذلك يستخدم الهيدروجين الناتج عند المهبط في عملية

تنظيف الفلزات

١٠) إنتاج الهيدروجين (Production of Hydrogen)

ينتج الهيدروجين كهروكيميائياً عند الكاثود. إن العديد من التقنيات الحديثة المستخدمة أخذت في الإعتبار طبيعة وتركيب الكاثود، اختيار المحلول ودرجة الحرارة لكي يقللوا من فوق الجهد (overpotential)، وبالتالي الزيادة من سرعة تصاعد غاز الهيدروجين.

الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ينتج الهيدروجين صناعياً على نطاق واسع أو عن طريق استخدام الطاقة النووية للتفكك الحراري للماء إلى هيدروجين (H_2) وأكسجين (O_2) حيث يتم فصل الغازات.

ويستخدم الهيدروجين :

- كوقود (في مكان الزيوت البترولية أو نواتج تقطيرها (Fractionation products)

- في آلات الاحتراق (combustion engines) لكي نحصل على الطاقة الكهربائية لإدارة المصانع المختلفة في كافة المجالات الصناعية.

- كذلك يستخدم الهيدروجين كوقود للأغراض المنزلية كبديل للبيوتان (butane) والبروبان (propane)، حيث يحترق الهيدروجين مع الأكسجين معطياً طاقة وبخار ماء.

إن استخدام زيت البترول (petroleum oil) كوقود ينتج عنه نواتج غازية تلوث الهواء، بينما استخدام الهيدروجين كوقود يتغلب على مشكلة التلوث حيث أن نواتج الاحتراق تعتبر غير ملوثة (unpolluted). إن الطاقة النووية تكون مصحوبة بانبعاثات إشعاعية (radiation hazards)، ولهذا السبب فإن الطاقة الناتجة من استخدام الهيدروجين كوقود تسمى الطاقة النظيفة (clean energy).

وعندما تؤخذ احتياطات كافية لنقل الهيدروجين كغاز أو سائل فإن الخطورة المصاحبة للهيدروجين تكون غير خطيرة بالمقارنة مع زيت البترول.

الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

توجد العديد من المراكز البحثية في دول العالم المختلفة تهتم باستخدام الهيدروجين كوقود لإنتاج الطاقة النظيفة. ولقد نجحت آلات الاحتراق المعتمدة على استخدام الهيدروجين كوقود نجحت في تصميمها لدفع القطارات والطائرات والسيارات والجرارات... وغيرها.

إن تفكك الماء إلى غازات الهيدروجين (H_2) والأكسجين (O_2) في خلايا الوقود يمكن أن يسمح لها مرة أخرى أن تتحد في خلايا الوقود معطية كفاءة تقترب من (75 %) والتي تعتبر أكثر من كفاءة كاربونات لآلات الاحتراق الحراري. وفي الوقت الحالي تجرى أبحاث متعددة لكي تحسن من الوسائل التكنولوجية المختلفة لتصميم خلايا الطاقة بما فيها خلية (H_2/O_2) وبالتالي لرفع كفاءة إنتاج الكهرباء.

إن الكفاءة المنخفضة للكاربونات في الآلات الحرارية تعود لحقيقة عدم التحول الكمي لكل الطاقة الحرارية إلى شغل ميكانيكي وذلك لأن جزء من الحرارة يشتت إلى الوسط المحيط بالآلة الاحتراق. إن خلايا الطاقة (التي تستخدم الهيدروجين، نواتج الاحتراق، الفحم، المركبات العضوية، النواتج الطبيعية العضوية وغيرها) سوف تتغلب في المستقبل على مشكلة كفاءة كاربونات القليلة.

عملية إنتاج الهيدروجين كهروكيميائياً يجعل المحلول بعد ذلك قلويًا ، لذلك تستخدم هذه العملية في إنتاج الصودا الكاوية NaOH، كما يمكن تحضير الصودا الكاوية وذلك عن طريق تحليل محلول كلوريد الصوديوم (NaCl) تحليلًا كهربائيًا.

الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(١١) الإختزال الإلكتروليتي للمركبات غير العضوية

Electrolytic Reduction of Inorganic Compounds

توجد العديد من الأمثلة التي تمثل هذه العمليات :

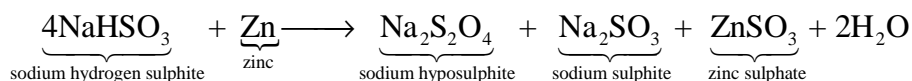
(أ) اختزال الجالينا (كبريتيد الرصاص) الى رصاص

Reduction of Galena to lead

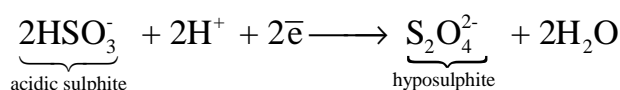
(ب) اختزال الكبريتيت إلى هيبوكبريتيت

Reduction of sulphate to hyposulphite

يحضر هيبوكبريتيت الصوديوم (sodium hyposulphite) كيميائياً بواسطة تأثير تراب الزنك (Zn dust) على محلول كبريتيت الصوديوم الحامضية طبقاً للمعادلة التالية :



الإختزال الإليكتروليتي يحدث طبقاً للمعادلة :



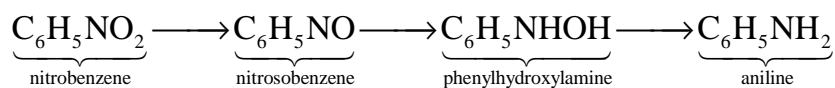
(١٢) الإختزال الإليكتروليتي للمركبات العضوية

Electrolytic Reduction of Organic Compounds

هذا المجال متطور وواسع الانتشار ويستخدم بدلاً من طرق الإختزال التقليدية. أحد أقدم وأشهر الأمثلة للإختزال الإليكتروليتي لمركبات عضوية هو اختزال النيتروبنزين إلى الأنيلين من خلال الخطوات التالية :

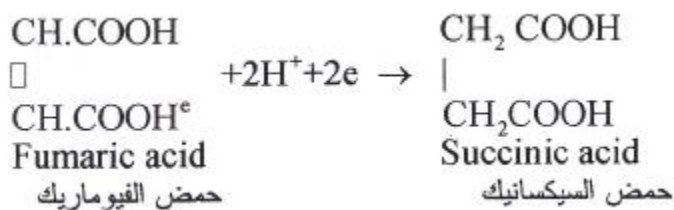
الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

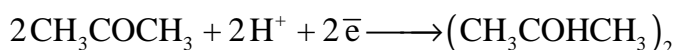


أمثلة أخرى للإختزال الإليكتروليتي لمركبات عضوية تشمل :

(أ) اختزال حمض الفورميك إلى حمض السيكسانيك



(ب) الأسيتون الى البيناكول



وتحضر في الوقت الحالي العديد من المركبات العضوية ذات الأهمية الصناعية وعلى نطاق واسع باستخدام الإختزال الإليكتروليتي.

الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : العمليات المصعدية (الأنودية) التطبيقية

(Anodic technical processes)

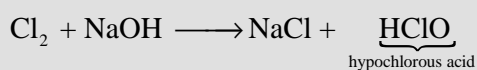
هناك العديد من العمليات المصعدية التي تعتمد أساساً على تعادل الأنيونات، وهناك عمليات مصعدية أخرى تعتمد أساساً على الذوبان لمادة المصعد نفسها، ومن أمثلة هذا وذاك :

١) عمليات إنتاج كل من الكلور والفلور والأكسجين

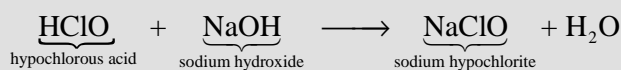
معلومات خاصة لتصاعد الكلور المصعدي

Special Features of Anodic Evolution of Cl_2

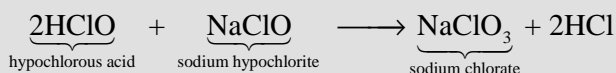
التحليل الكهربائي لمحاليل كلوريد الصوديوم (NaCl) تمثل أحد أكثر وأهم العمليات الصناعية الكهروكيميائية لأنها تؤدي إلى تكوين هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) حول القطب الكاثودي في الحجرة الكاثودية وغاز الكلور (Cl_2) يتصاعد عند الأنود. ويسمح للكلور بالتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم لتكوين حمض هيبوكلوريد (hypochlorous acid HClO).



حمض الهيبوكلوريد يتفاعل مرة أخرى مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً هيبوكلوريد الصوديوم (NaClO) :



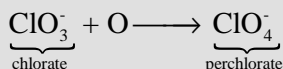
وهيبوكلوريد الصوديوم (NaClO) غير ثابت ولكن يتغير إلى كلورات (chlorate) في وجود كميات صغيرة من حمض الهيبوكلوريد :



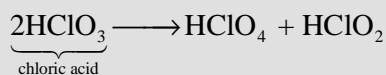
الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

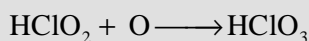
تنتج بيركلورات الصوديوم NaClO_4 بواسطة التحليل الكهربائي لمحلول الكلورات (chlorate solution) بين قطبين من البلاتين، حيث تتأكسد أيونات الكلورات (ClO_3^-) عند الأقطاب وفقاً للتفاعل التالي :



وهناك طريقة أخرى لتكوين البيركلورات نتيجة لتفكك حمض الكلوريك (chloric acid) وفقاً للمعادلة التالية :



ويتأكسد الهيبوكلوريت (HClO_2) إلى حمض الكلوريك (HClO_3) :



والعملية تستمر.

٢) عمليات استخراج الفلزات النقية من الخرقة

٣) عمليات تنقية الفلزات.

٤) عمليات الأكسدة المصعدية.

وهي تتضمن العديد من التفاعلات اللاحقة (المتسلسلة) وذلك بعد حدوث التفاعل الأساسي، ومثال ذلك عملية تعادل أيون الكلوريد وما يتبع ذلك من عمليات الأكسدة إلى الهيبوكلوريت ثم إلى الكلورات ثم إلى البيركلورات.

الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

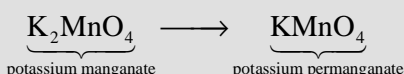
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الأكسدة الأنودية للمركبات غير العضوية

Anodic Oxidation of Inorganic Compounds

ومن أمثلة الأكسدة الأنودية للمركبات الغير عضوية الآتي :

(أ) أكسدة المانجنات الى البرمنجنات :



(ب) أكسدة كربونات الكالسيوم (calcium carbonate) K_2CO_3 الى فوق كربونات

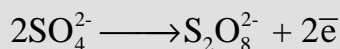
الكالسيوم $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$ (calcium percarbonate)

(ج) أكسدة فيروسيانيد البوتاسيوم $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (potassium ferrocyanide) الى

فريسيانيد البوتاسيوم (potassium ferricyanide).

(د) أكسدة حمض الكبريتيك H_2SO_4 الى حمض فوق الكبريتيك $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$

الأكسدة الإليكترولتيية لحمض الكبريتيك إلى حمض فوق الكبريتيك تتبع المعادلة التالية :



ويحضر حمض فوق الكبريتيك وفوق الكبريتات كهريئاً على مدى صناعي كبير

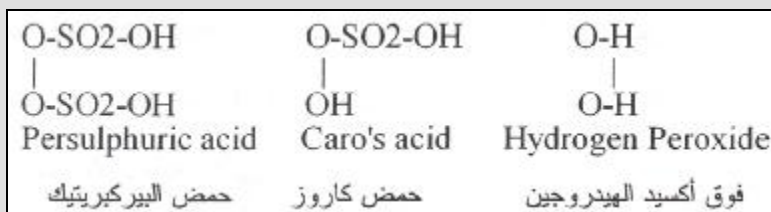
للإستخدام كعوامل مؤكسدة ولتحضير فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 .

ويحضر فوق أكسيد الهيدروجين من حمض فوق الكبريتيك وذلك عن طريق التسخين

مع الماء :



ويعالج حمض H_2SO_5 مرة أخرى مع الماء :



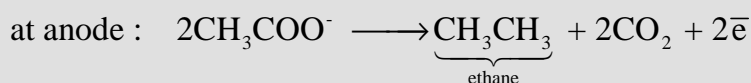
الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الأكسدة الأنودية للمركبات العضوية Anodic Oxidation of Organic Compounds

تفاعل العالم كولب (Kolbe's reaction) أحد الأمثلة المعروفة جيداً للأكسدة الأنودية للمركبات العضوية.

يوضح التحلل الكهربائي لمحلول خلات الصوديوم (CH_3COONa) أن أيون الصوديوم (Na^+) يذهب إلى الكاثود وأيون الخلات (CH_3COO^-) يذهب إلى الأنود الذي يدخل في تفاعل الأكسدة طبقاً للمعادلة التالية :



ومثال آخر لتفاعلات الأكسدة العضوية تصنيع الأيودوفورم (Iodoform) عند تحلل محلول يوديد البوتاسيوم (KI) في مخلوط من الكحول والماء فإن اليود يتكون عند الأنود. وحمض البيروأيديك (HIO) عند الأنود الذي يتفاعل مع الكحول مكوناً الأيودوفورم وثاني أكسيد الكربون وحمض اليود.

وفي الوقت الحاضر هناك مركبات عضوية عديدة يمكن تحضيرها بواسطة الأكسدة الأنودية. وخلال السنوات الأخيرة في مجال تحضير المركبات العضوية عن طريق الكيمياء الكهربائية (electro-organic synthesis) تطورت بسرعة طرق تحضير العديد من المركبات العضوية بواسطة الأكسدة الكهروكيميائية (electrochemical oxidation) أو الإختزال الكهروكيميائي (electrochemical reaction) على مدى صناعي كبير ولاستخدامات مختلفة.

الفصل الخامس والعشرون: العمليات الكهروكيميائية التطبيقية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

٥) عمليات التلميع بالكهربية Electropolishing

في هذه العملية يتم ذوبان الفلز، ولكن ذوبان نوعي حتى نحصل في النهاية على سطح لامع كالمرآة.

٦) عمليات التصعيد (Anodizing)

وهذا يحدث وخاصة لفلز الألومنيوم، والهدف من هذه العملية هو تكوين طبقة سميكة من الأكسيد تعمل على حماية الفلز المتآكل، كما يمكن أن تستخدم بعد ذلك عملية الصباغة والزخارف.

٧) عمليات التنظيف المصعدي (electrocleaning)

وهذا ما يحدث عند المصعد، وذلك عن طريق ذوبان جزء من السطح الحامل للشحوم والأفلام الغير مرغوب فيها. (مثل تلك الطبقات التي كان الفلز قد سبق أن طلي بها).

الفصل السادس والعشرون
اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية
THE ECONOMICS OF THE
ELECTROLYTIC PROCESSES

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السادس والعشرون

اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

The Economics of the Electrolytic Processes

تشمل اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية الإستفادة التامة من الطاقة الكهربائية الداخلة إلى الخلايا، ولكن قلما يمكن تشغيل الخلايا الكهربائية عند كفاءة تيار (100 %)، وذلك لأنه ربما تكون مثل تلك الظروف التي يعمل عندها التيار الكهربائي بكفاءة (100 %) لها تأثير ضار على عمر الخلايا، ومن ثم يجب إجراء توازن بين كل هذه العوامل حتى يمكن الحصول على أنسب الظروف.

كفاءة التيار

current efficiency

تعريف كفاءة التيار

كفاءة التيار لأي عملية كهروكيميائية تطبيقية هي النسبة بين كمية التيار المستهلك نظرياً والكمية المستهلكة في إنتاج المنتج النهائي.

مثال توضيحي

لو فرضنا أن طلاءً كهربياً قد رسب (X g) من فلز بواسطة تيار معين في زمن معين، وكانت قوانين فاراداي تشير الى أنه كان من الضروري أن يترسب (Y g) من الفلز فإنه يقال في هذه الحالة أن كفاءة التيار تساوي :

$$\frac{X}{Y} \times 100$$

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

كفاءة الطاقة الكهربائية

Energy Efficiency

تعريف كفاءة الطاقة

تعرف كفاءة الطاقة في العمليات الكهروكيميائية التطبيقية بأنها كمية الطاقة اللازمة لإنتاج وحدة وزنية واحدة من المنتج النهائي. وكلما كانت هذه الكمية صغيرة كلما كانت العملية أكفاءً، ومن الوحدات المتداولة في التكنولوجيا الكهروكيميائية لقياس كفاءة الطاقة هي كيلو وات/ رطل من المنتج في العمليات الكهربائية، وفي عمليات إنتاج الألومنيوم من الكربوليت نجد أن نسبة كبيرة من الطاقة تستهلك في الحفاظ على درجة الحرارة داخل الخلايا.

العلاقة بين كفاءة التيار وكفاءة الطاقة

Relation Between Currents and Energy Efficiency

يكون انخفاض كفاءة التيار مصحوباً أيضاً بانخفاض في الطاقة على فرض أنه لم يحدث تغيير في الفولت عبر الخلية.

تأثير كثافة التيار

The Effect Current Density

الكثافة المتوسطة للتيار عبر قطب معين هي عبارة عن التيار المار خلال وحدة المساحات الهندسية من السطح الفاصل بين القطب والإلكتروليت. ويلاحظ هنا أن المساحة الهندسية هي التي تستخدم في الحسابات وليست المساحة الحقيقية (لماذا؟)، وسبب ذلك لأن الأولى (أي الهندسية) يمكن

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حسابها، بينما الأخيرة نادراً ما يمكن حسابها وذلك لأنها تختلف تبعاً لطبيعة السطح وخصوصاً وفقاً لدرجة نعومته. ويعبر عن كثافة التيار (بالأمبير/قدم²). ويمكن لكثافة التيار أن تختلف من المصعد إلى المهبط حسب الحجم النسبي لكل من القطبين في الخلية. وتحسب كثافة التيار كقيمة متوسطة عبر المساحة الهندسية، ولكنها ليست دائماً متجانسة ومتساوية لهذه القيمة المتوسطة وخاصة إذا كان السطح يحتوي على قنوات ونتوءات وخلافه.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

العمليات المهبطية التطبيقية

Cathodic Technical Processes

أولاً : الطلاء الفلزي الكهروكيميائي

مع التقدم التكنولوجي في العصر الحديث، وتعدد أوجه الإنتاج للسلع المختلفة، وبروز مشكلة تآكل الفلزات، أصبح الطلاء الفلزي الكهروكيميائي عملية من العمليات الصناعية شديدة الأهمية. فهناك العديد من أجزاء الآلات والسيارات والحافلات والقطارات والطائرات والأجهزة والمعدات مطلية بالطرق الكهروكيميائية. وعادة ما تستخدم عمليات الطلاء الكهربية في إنتاج تغطيات فلزية، على سلع فلزية أو غير فلزية، هذه التغطيات تكون :

- متجانسة السمك
- يمكن أن تكون من نفس الفلز أو من أي فلز آخر
- عادةً ما يكون الفلز المتخذ كتغطية أكثر نبلاً من فلز المغطى، والذي عادةً ما يكون بدوره أشد نشاطاً من التغطية نفسها.

الأغراض من عمليات الطلاء الكهروكيميائي

- (١) الزخرفة والتي يمكن أن تجرى لها بعد ذلك العديد من العمليات الكيميائية والكهروكيميائية، بقصد تلوينها، أو إبراز نقوش عليها.
- (٢) تحسين مقاومة الفلز الأصلي ضد التآكل، إذ عادةً ما تكون التغطية أكثر نبلاً، وأقل ميلاً للتآكل من الفلز الأصلي.
- (٣) الزخرفة وتحسين مقاومة الفلز الأصلي ضد التآكل.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاني

- وتطبق عملية الطلاء الكهروكيميائي صناعياً لتغطية السلع المنتجة من الفلزات الرخيصة (الحديد مثلاً) بفلزات أخرى أقيم (الفضة مثلاً)، كما هو الحال عند إنتاج أدوات المائدة كالملاعق والشوك... الخ.
- إضافة إلى ما تقدم، فإن عملية الطلاء بالكهربية يمكن أن تجرى على السطوح التي تهدم منظرها الخارجي، بقصد إعادتها لحالتها الأولى، وذلك عن طريق تغطيتها بطبقة رقيقة من فلز قيم.
- وفي بعض الأحيان تجرى عملية الطلاء الكهروكيميائي بقصد زيادة صلادة الفلز المطلي، وذلك كما هو الحال في طلاء الأسطوانات النحاسية (الرافيل)، التي تستخدم في عمليات الطباعة على الورق، فإن طلاءها بالكروم يزيد من صلابتها، ويزيد من مقاومتها للتآكل، نتيجة الاحتكاك والبري.

لكن كيف تجرى عملية الطلاء بالكهرباء؟

تتم عملية الطلاء بالكهرباء ببساطة عن طريق :

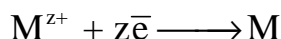
- (١) إذابة الفلز المراد الطلاء به آنودياً،
 - (٢) ترسيب الفلز على السلعة المراد طلاؤها كاثودياً، في محلول (حمام الطلاء) يحتوي على أيونات الفلز المراد الطلاء به، من ملح مذاب في الإلكتروليت المستخدم في خلية الطلاء الكهربائي.
- وبالنسبة للمساعد القابلة للذوبان، فإن التفاعل عندها يكون عملية أكسدة أو ذوبان لمادة المصعد حسب المعادلة :



الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بينما يكون التفاعل عند المهبط عكس ذلك فهو يكون تفاعل اختزال أو ترسيب حسب المعادلة التالية :



ونتيجة لمرور التيار الكهربائي، فإن الأيونات الفلزية موجبة التكهرب، المذابة في حمام الطلاء، تنجذب ناحية القطب السالب "الكاثود" وهناك تتعادل كهربياً وتفقد شحنها وتتحول إلى ذرات فلزية متعادلة، تترسب على السطح.

ويجب مراعاة أن الجهد المطبق عبر طرفي الخلية يجب أن يكون كبيراً بالقدر الذي يستطيع أن يقهر مقاومة المصاعد والمهابط، هذا بالإضافة إلى مقاومة التوصيلات الخارجية للخلية، وكذلك مقاومة الإلكتروليت المستخدم في حمام الطلاء نفسه، مع الأخذ في الاعتبار مقدار فرط كل من جهدي التركيز والتنشيط (concentration and activation over-potential) عند كل من الأنود والكاثود ويجب أن تكون قيمة الجهد المطبق عبر طرفي الخلية أكبر من كل القيم السابقة بمقدار جهد الذوبان للفلز المراد إجراء عملية الطلاء به.

وعند استخدام المصاعد الغير قابلة للذوبان، تكون هناك فرصة لتصاعد غاز الأكسجين عند المصعد، لذلك يجب أن تصمم خلية الطلاء بحيث لا تكون هناك فرصة لوصول هذا الغاز إلى منطقة الكاثود (علل؟)، حتى لا يؤكسد الفلز، أثناء ترسيبه على الكاثود.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

كما يجب تلافى تأثير التقلب، والذي يمكن أن يتولد كنتيجة لتصادم فقائيع غاز الأكسجين، وعادة ما يفضل استخدام خلية طلاء ذات مقصورتين : مقصورة الأنود (anode compartment)، ومقصورة الكاثود (cathode compartment)

وعادة ما تقسم الخلية إلى قسمين بواسطة حاجز مسامي (diaphragm) يسمح بمرور الأيونات ولا يسمح بمرور الفقائيع الغازية – كما يجب ضبط الجهد عبر طرفي الخلية بحيث يكون معدل تصاعد غاز الأكسجين معقولاً.

وليست عملية الطلاء الكهروكيميائي بسيطة بحيث يجعل المجسم المراد طلاؤه كاثوداً في خلية تحليل كهربائي، يكون أنودها من الفلز المراد التغطية به، وذلك لأن هناك العديد من المواصفات والتي يجب أن تتحقق في الطلاء الكهروكيميائي، حتى يؤدي الهدف الذي تم تطبيق الطلاء من أجله، وإلا يصبح وجوده أسوأ من عدمه.

المواصفات التي يجب أن تتحقق في الطلاء الكهروكيميائي (التغطية المطبقة على السطوح الفلزية)

(١) أن تكون طبقة الطلاء ملتصقة تماماً مع السطح المغطى، وإلا كان من السهل إزالتها، وكانت عرضة للتقشر من على السطح، ويصبح السطح المراد تغطيته لحمايته من التآكل عرضة لفعل الوسط الآكل من جديد.

(٢) أن تكون طبقة الطلاء متماسكة مع بعضها البعض، وإلا فإنها سوف تكون مسامية وهشة، ويمكن إزالتها بسهولة من على السطح، وبالتالي تفقد قيمتها في حماية الفلز المغطى من عملية التآكل.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(٣) أن تكون طبقة الطلاء في حالة تكامل واستمرار وتواصل، عبر السطح المراد تغطيته كلية، وذلك لأنه لو ظهرت مساحة عارية، وبرز منها الفلز الأصلي، وتعرض لفعل الإلكتروليت، وتكونت خلية تآكل، يصبح فيها الفلز الأصلي هو الأنود، ويتآكل بينما تتصرف التغطية (التي تكون عادة فلزاً أكثر نبلاً) ككاثود، وتكون الخطورة أشد، عندما تكون المساحات الأنودية صغيرة بالنسبة للمساحات الكاثودية، وهذا ما يحدث بالفعل مما يؤدي إلى تآكل هذه المناطق، تآكلاً موضعياً وبعمق أكبر، ويصبح وجود التغطية أكثر خطراً من عدم وجودها.

(٤) أن تكون طبقة الطلاء متجانسة من حيث السمك، لأنها لو كانت غير ذلك، لكانت هناك مساحات مغطاة بتغطية سميكة، وأخرى مغطاة بتغطية رقيقة، سهلة الإزالة. ونتيجة الإستعمال، تظهر مساحات عارية تسبب حدوث التآكل في هذه المناطق، بعمق أخطر.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاني

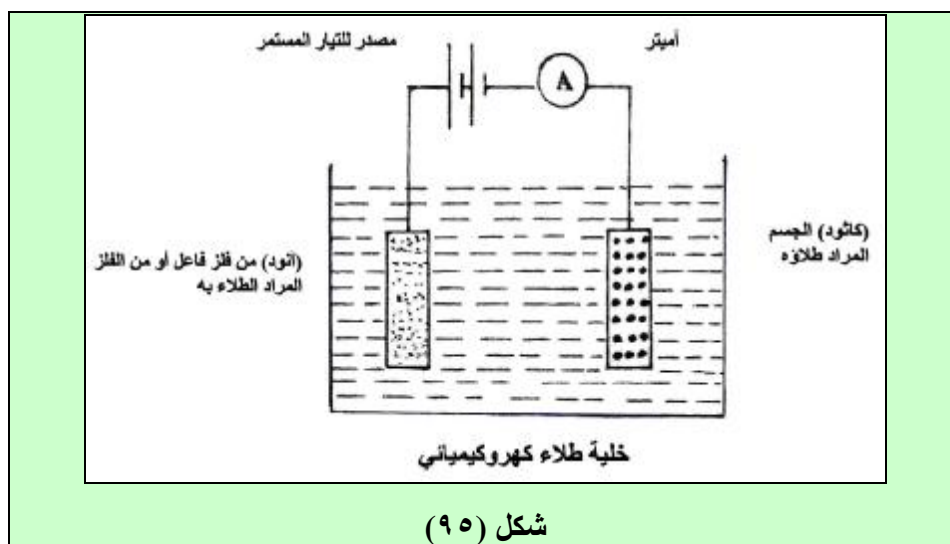
العوامل المؤثرة على مواصفات التغطية الفلزية

أولاً : التصاق طبقة الطلاء

لكي تكون طبقة الطلاء ملتصقة ومتماسكة مع سطح الفلز المراد تغطيته، فلا بد :

(أ) أن يكون هذا السطح متحرراً تماماً من أي طبقة فاصلة أو عازلة، تعوق هذا التلاحم أو التماسك، كالشحومات، ونواتج التآكل، كالصدأ أو الأكاسيد والكبريتيدات، وأيضاً الطبقة الرقيقة المتكونة من الفلز مع أكسيده، نتيجة لتعرضه لأكسجين الجو.

(ب) إضافة إلى ذلك، يجب أن يكون للفلز الأساسي (المراد طلاؤه) تركيب شبكي بلوري بنائي، ومعامل تمدد حراري، مقاربة لتلك الخاصة بالفلز المراد تطبيقه كتغطية، حتى يحدث تلاحم تام ووثيق بين التغطية والفلز الأساسي، ولذلك يكون من الضروري إجراء عملية إعداد وتحضير للمسلع المراد طلاؤها كهروكيميائياً. وأهم خطوات عملية الإعداد هذه هي تنظيف السطح المراد طلاؤها كهروكيميائياً.



الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

طرق تنظيف السطح المراد طلاؤه كهروكيميائياً

يمكن إجراء ذلك بعدة طرق أهمها :

(أ) التنظيف الكيميائي :

وهو عبارة عن عملية تخليل (pickling) لهذه السطوح. ويتم ذلك عن طريق معالجتها بالأحماض المعدنية الساخنة. وعادة ما يضاف إلى هذه الأحماض بعض معوقات التآكل (لماذا؟)، بحيث تحد من تأثير الحامض على الفلز الأساسي ويركز فعله في إزالة نواتج عمليات التآكل والصدأ والأملاح الملتصقة، وتكون هذه الخطوة ذات فائدة في إزالة هذه المواد. لكنها لا تكون ذات تأثير يذكر في عملية إزالة الشحوم والدهون الملتصقة بالسطح الفلزي، ولذلك ينصح أن تسبق هذه الخطوة بخطوة إزالة الشحوم، وذلك عن طريق المعالجة بمذيب عضوي. ويستخدم عادة لهذا الغرض الهيدروكربونات الكلورة مثل رابع كلوريد الكربون (CCl_4) وثاني كلوريد الإيثان (CH_2Cl_2)... الخ، ويتوقف نوع الحامض والمعوق المستخدم في عملية التخليل على :

- نوع الفلز المراد تنظيفه
- نوعية المواد المراد إزالتها من السطح.

(ب) التنظيف الميكانيكي :

في هذه الحالة ينظف السطح المراد طلاؤه بمجموعة متدرجة من حيث الخشونة من أوراق الصنفرة.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عيوب طريقة التنظيف الميكانيكي

- (١) تؤدي إلى تدهم البناء البلوري للفلز عند السطح.
- (٢) تؤدي الحرارة المتولدة أثناء الاحتكاك إلى حدوث بعض التشوهات في البناء البلوري للفلز.
- (٣) إذا كان الفلز ليناً، فإن أجزاء من حبيبات الصنفرة قد تتداخل في جسم الفلز، وهذه المناطق التي يحدث بها التداخل لا تتماسك مع التغطية، وتكون النتيجة في هذه الحالة عكسية.

ج) التنظيف الكهروكيميائي :

هناك نوعان من التنظيف الكهروكيميائي هما :

- (١) التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي
- (٢) التنظيف الكهروكيميائي الأنودي.

١) التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي :

وفيه يؤخذ الجسم الفلزي ويوضع في خلية تحليل كهربائي، ويوصل بالقطب السالب ويستخدم الكتروليت لا يحدث له أي تحليل كهربائي أثناء مرور التيار، مثل حامض الكبريتيك (H_2SO_4)، أو كبريتات البوتاسيوم (K_2SO_4)، وتكون النتيجة النهائية لمرور التيار الكهربائي هي تحلل الماء، فيتصاعد الهيدروجين عند الكاثود المراد تنظيفه. ويضبط جهد الخلية والتيار المار بها بحيث يكون تصاعد غاز الهيدروجين بمعدل كاف لإزالة الأوساخ وتنظيف السطح من الأملاح والصدأ ونواتج التآكل.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

أثر تعادل أيونات الهيدروجين عند الكاثود

تعادل أيون الهيدروجين عند الكاثود، وتضاعفه، يجعل تركيز أيونات الهيدروكسيد (OH^-) في تلك المنطقة أعلى من تركيز أيونات الهيدروجين (H^+) ونتيجة لذلك يصبح المحلول المحيط بالكاثود قلويًا، وهذا بدوره يساعد على إزالة الشحوم الملتصقة بالسطح، سيما إذا كانت من أصل نباتي أو حيواني.

عيوب التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي

(١) يكون من الممكن لذرات وجزيئات غاز الهيدروجين الذوبان في الفلز الذي تجري عليه عملية التنظيف، مما يؤدي إلى إصابته بالظاهرة المعروفة بهشاشة الهيدروجين ونتيجة ذلك أن يصبح الجسم الفلزي هشاً، ولا يتحمل الصدمات وهذا عيب خطير في التنظيف الكهروكيميائي الكاثودي.

(٢) إذا كان الهيدروجين يتضاعف بكميات كبيرة، فقد يسبب تصدعاً وشقوقاً في الجسم الفلزي، على أنه يمكن التقليل من خطر الهيدروجين باتباع التنظيف بالتسخين لعدة ساعات إلى درجة حرارة (400°F).

ب) التنظيف الكهروكيميائي المصعدي

وفيه يجعل الجسم المراد تنظيفه أنوداً في خلية تحليل كهربائي، والأساس في عملية التنظيف هنا هو استغلال غاز الأكسجين، الناتج عند المصعد في رفع الشحوم والأوساخ المتعلقة بالسطح.

وتفيد هذه الطريقة في حالة الفلزات التي سبق طلاؤها، وتهدم هذا الطلاء، فإنه يمكن تنظيفها من بقايا هذا الطلاء مصعدياً حيث يتم ذوبان طبقة الطلاء المتهدم وتنظيف السطح.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : تماسك طبقة الطلاء

لكي تكون طبقة الطلاء متماسكة مع بعضها البعض، يجب أن تتكون من حبيبات دقيقة الى حد ما. وتتأثر حجم حبيبات طبقة الطلاء المرسب بالطرق الكهروكيميائية بعدة عوامل منها :

- تركيز الإلكتروليت
- نوع الإلكتروليت
- إضافة بعض المواد الغروية
- كثافة التيار
- درجة الحرارة.

أمثلة توضيحية :

- إذا كانت كثافة التيار مرتفعة، ودرجة الحرارة مرتفعة أيضاً، فإن هذا يؤدي الى أن يكون الطلاء في هذه الحالة متفككاً.
- وجود كميات صغيرة من الشوائب الفلزية تؤدي الى أن تكون طبيعة الطلاء إسفنجية.
- إذا كان الإلكتروليت المستخدم في عمليات الطلاء يحتوي على تركيز منخفض من الأيون المستخدم في عمليات الطلاء، وذلك نتيجة استخدام أيون مركب ذي ثابت منخفض، مثل سيانيد الفضة (AgCN) المركب فإن ذلك يؤدي الى حبيبات صغيرة متماسكة.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

- إذا استخدم ملح بسيط مثل نترات الفضة (AgNO_3) فإن هذا الملح البسيط يتأين تماماً، ويعطي تركيزاً مرتفعاً من أيونات الفضة (Ag^+)، وهذا بدوره يؤدي إلى تكوين حبيبات كبيرة، وغير متماسكة.
- يمكن الحصول على طبقة طلاء متماسكة تماماً من فلز النحاس من محلول كبريتات النحاس (CuSO_4) المحمضة بحامض الكبريتيك (H_2SO_4)، إلا أن هذا الطلاء لا يكون لامعاً مثل ذلك الطلاء الذي يمكن الحصول عليه باستخدام حمام طلاء يحتوي على سيانيد النحاس ($\text{Cu}(\text{CN})_2$) المركب.
- هناك إضافات تضاف أحياناً للإلكتروليت، وتكون لها أهمية قصوى في تحديد مواصفات طبقة الطلاء المرسبة، فمثلاً استخدام كميات صغيرة جداً من المواد العضوية الغروية، مثل: الغراء، الدكسترين – الجيلاتين، أو أي مواد غروية أخرى، تحسن إلى حد كبير من تماسك طبقة الطلاء، وكذلك تحسن التركيب البنائي للطبقة المرسبة.

ويلاحظ أن مثل تلك المواد الغروية :

- تستهلك أثناء عملية الطلاء، ومن ثم يجب ضبط كمياتها في أحواض الطلاء.
- كما لوحظ أيضاً أن هذه المواد الغروية تعطي طبقة طلاء ناعمة.

تفسير دور المواد الغروية

ويفسر دور هذه المواد الغروية بأنها ذات وزن جزيئي كبير، وعليه يكون لها ميل كبير للإمتزاز عند السطوح الفاصلة.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد ل. عمر بن عبد الله الهزاري

مواقع امتزاز المواد الغروية على السطح

تحدث عملية الإمتزاز (adsorption) للمواد الغروية عند المراكز النشطة الموجودة على السطح، أي عند النتوءات والبروزات بالسطح، وهذا يؤدي بدوره إلى أن تصبح هذه المراكز غير نشطة نسبياً من الجهة الكهربائية، وبالتالي تتجه الأيونات الفلزية إلى غيرها من الأماكن على السطح وتملأها حتى تتساوى في الإرتفاع من النتوءات من حيث السمك.

أثر إضافة المواد الغروية على تصاعد غاز الهيدروجين

تلك العوامل المضافة (المواد الغروية) تزيد من قيمة فرط جهد التنشيط الخاص بتعادل غاز الهيدروجين في حمام الطلاء، وبذلك نمنع، أو نحد من تولد غاز الهيدروجين أثناء عملية الطلاء.

خطورة غاز الهيدروجين عند ترسب طبقة الطلاء

- فإن تصاعد غاز الهيدروجين أثناء ترسب طبقة الطلاء:
- يتيح الفرصة لهذا الغاز أن ينتشر داخل الطبقة المترسبة، ويؤدي إلى أن تكون هذه الطبقة هشة، وبذلك تفقد تماسكها.
 - تصاعد الفقاعات الغازية لغاز الهيدروجين أثناء ترسب طبقة الطلاء يعوق تلاحم طبقة الطلاء مع الفلز الأساسي.

تأثير العوامل المضافة تأثير نوعي

يجب ملاحظة أن تأثير تلك العوامل المضافة (الإضافات) هو تأثير نوعي، فمثلاً من الممكن أن تكون مادة ما مفيدة في عملية طلاء معينة، وتحسن من خواص طبقة الطلاء، وتكون في نفس الوقت غير مفيدة، بل وضارة في عمليات طلاء أخرى.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثالثاً : تكامل واستمرار طبقة الطلاء

تكامل واستمرار طبقة الطلاء يمكن أن يتحقق في حالتين :

الأولى : تكون ثقب منها يمكن أن يرى الفلز المراد تغطيته.

الثانية : يمكن أن تكون التغطية غير متجانسة، بحيث يمكن رؤية مساحات

كبيرة من الفلز دون تغطية.

فنادراً ما نجد أن الأفلام المرسبة كهروكيميائياً خالية من الثقوب، ولو أنه

يراد دائماً ألا تكون كذلك (لماذا؟)، وذلك لأن الفلز المراد تغطيته غالباً ما

يكون فلزاً قابلاً للتآكل، وفي هذه الحالة يتحول الى مصعد للإزدواج المكون

من فلزين غير متشابهين.

وبما أن التغطية غالباً ما تكون أكثر نبلاً (متخلفة (متأخرة) في السلسلة

الكهروكيميائية) وبالتالي يزداد تآكل الفلز المغطى.

طرق تقليل مسام الطلاء

الطريقة الأولى : زيادة سمك الطبقة المرسبة بعد تنظيف الفلز المراد تغطيته.

أهميتها

يلاحظ أن هذه الطريقة تجعل الإتزان الإقتصادي للعملية ككل محدوداً.

ولو أنه أحياناً يكون زيادة سمك الطبقة المرسبة أفضل إقتصادياً من عمل

فيلم رقيق، يكون :

- عرضة للتآكل

- يكون عمره قصيراً

- تكون إعادة الطلاء مرة أخرى أكثر كلفة.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاني

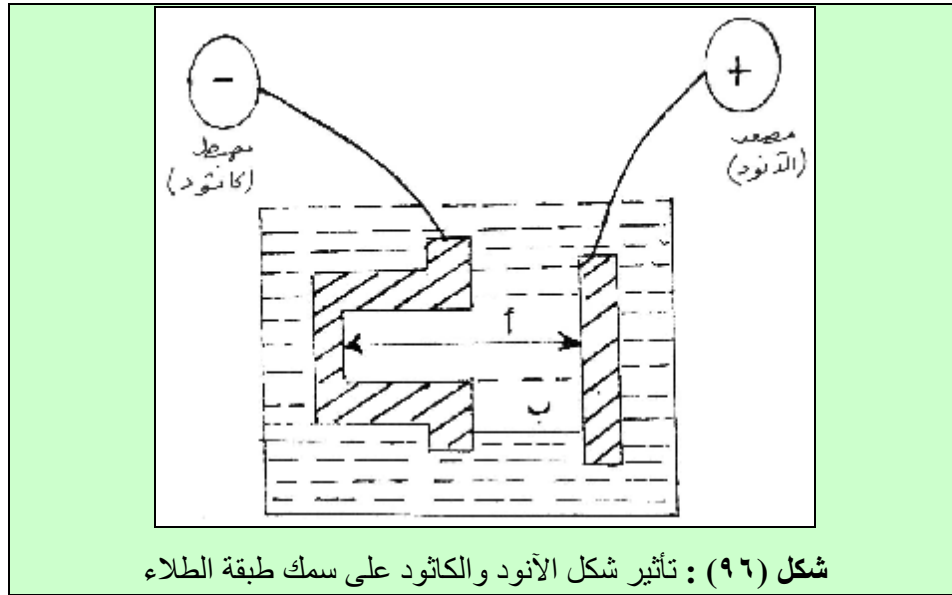
الطريقة الثانية : الإهتمام بنقاوة محلول الطلاء.

رابعاً : تجانس سمك الطلاء

في عملية الطلاء بالكهربية لا يكون المطلوب فقط إجراء عملية تغطية، ولكن المطلوب إجراء تغطية بطبقة متجانسة السمك على كل السلع المراد إنتاجها.

مثال توضيحي

لديك الشكل (٩٦)



وفيه فإن الأنود له شكل سوي، بينما الكاثود به رجوع للخلف، وبالتالي يمكن استنتاج أن الحصول على طبقة متجانسة السمك على كل الكاثود أمر لا يمكن تحقيقه كما بالشكل أعلاه. **والسبب** في ذلك يرجع إلى أن طول عمود الإلكتروليت، والذي يتحتم على التيار الكهربائي المرور عبره عند المقطع (أ)، أطول من نظيره عبر المقطع (ب)، ولنفترض أن

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الإلكتروليت المستخدم في عملية الطلاء المبينة بالشكل (٩٦) متجانس من حيث التركيز، ودرجة الحرارة. ونتيجة لذلك، فإن التيار المار خلال الخلية الكهربية، يمكن أن يقاس بمقاومة المحلول فقط. ولما كانت المقاومة تتوقف على طول الموصل، فإنه يتوقع أن مقاومة عمود الإليكتروليت عبر المقطع (أ) تكون أكبر من مقاومة الإليكتروليت عبر المقطع (ب) ونتيجة لذلك نجد أن مقدار التيار الكهربائي المار عبر وحدة المساحات في وحدة الزمن من خلال المقطع (ب) يكون أكبر من ذلك التيار المار عبر (أ).

وحسب قوانين فاراداي، فإن وزن المادة المترسبة كهروكيميائياً تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المارة، لذلك تكون النتيجة الحتمية للترتيب الموضح بالشكل (٩٦) هي أن يكون سمك طبقة الطلاء عبر المقطع (ب) أكبر من سمك طبقة الطلاء عبر المقطع (أ) وفي مثل هذه الأحوال، ولتجانس سمك طبقة الطلاء، لا بد من التصميم الجيد لشكل وملامح الأنود بالنسبة للكاثود.

كيفية الحصول على طلاء متجانس لفلز الكاثود في الشكل السابق

ففي الشكل (٩٦) ، لو اتخذ الأنود نفس شكل الكاثود ووضعاً في خلية التحليل بحيث تكون كل نقطة على سطح الأنود متساوية البعد عن نظيرتها على سطح الكاثود، لكان من الممكن الحصول على طلاء متجانس السمك.

طلاء أسطوانة دائرية

- لطلاء أسطوانة دائرية قائمة من الداخل فلا بد أن يكون الأنود عبارة عن قضيب على شكل أسطوانة دائرية موضوع داخل الأسطوانة المراد

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

طلاؤها، ويجب أن يكون مشتركاً معها في المحور، بحيث تكون كل نقطة من على السطح الداخلي للأسطوانة ثابتة البعد عن سطح الأنود.

- أما إذا كان المطلوب طلاء الأسطوانة الدائرية من الخارج فإن الأنود يجب أن يتخذ الآن شكل أسطوانة دائرية، تحيط بالأسطوانة المراد طلاؤها من الخارج.

ومما تقدم يتضح أن لتصميم الأنود تأثير كبير للحصول على طلاء متجانس السمك، ولكن يجب الإشارة إلى أن شكل الجسم الفلزي المراد طلاؤه يكون أيضاً ذا تأثير كبير.

وفي عمليات الطلاء الكهروكيميائي ينصح بتجنب الأطراف الحادة والسطوح المحدبة.

تأثير نوعية الإليكتروليت على تجانس الطلاء

عند تحديد العوامل التي تؤثر على تجانس سمك طبقة الطلاء يجب أن لا نغفل تأثير نوعية الإليكتروليت المستخدم، فهناك إليكتروليتات يسهل الحصول منها على طلاء متجانس السمك بينما هناك إليكتروليتات يصعب معها ذلك.

والمقياس لمقدرة الإليكتروليت على تكوين طلاء متجانس هي مقدرة الإليكتروليت على القذف (throwing power of the electrolyte).

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

القدرة على القذف لإليكتروليت

تعرف القدرة على القذف لإليكتروليت ما بقدرة هذا الإليكتروليت على تكوين طبقة مترسبة بالطرق الكهروكيميائية ذات سمك متماثل عبر مساحة الكاثود.

العوامل المؤثرة على قدرة الإليكتروليت على القذف

(١) التعرجات والانحناءات الموجودة على سطح المهبط والتي يمكن أن تؤثر في كثافة التيار.

(٢) تركيز المحلول، وبالرغم من أن تركيز المحلول متجانس داخل المحلول إلا أنه لن يكون بهذا التجانس بالقرب من سطح الأقطاب، ومن ثم فمن المحتمل أن يكون المحلول فقيراً في الأيونات المراد التغطية بها في المناطق المراد تغطيتها وهذا يؤدي بدوره إلى عدم كفاءة التغطية.

طرق تحسين قدرة القذف للإليكتروليت

(١) تقليب المحلول تقليباً تاماً.

(٢) أن تكون الأقطاب بعيدة عن بعضها البعض بالقدر الكافي، حتى يمكن تقليب المحلول بين الأقطاب بكفاءة.

(٣) تشكيل المصاعد بحيث لا تحد من القدرة على القذف للمحلول كما سبق بيانه.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

قياس قوة القذف لإليكتروليت

يمكن قياس قوة القذف لإليكتروليت ما عن طريق توصيل مهبطين مستويين موضوعين في جانبي خلية مستطيلة الشكل، وموضوع بينهما مصعد على شكل شبكة مستوية، على شرط أن تكون المسافة بين المصعدين والمهبط كنسبة (1 : 5). ونتيجة لذلك تكون نسبة التوزيع للتيار (current distribution ratio C. D . R) بنفس النسبة. ويمكن تعيين وزني الفلز المترسب على كل من المهبطين عن طريق تعيين وزن كل منهما قبل وبعد عملية الترسيب وبذلك يمكن تعيين النسبة بين وزن الفلز المترسب على المهبط القريب، والمهبط البعيد وتسمى هذه النسبة بنسبة توزيع الفلز (metal distribution ration M. D. R).

وتحسب القدرة على القذف لإليكتروليت (T) من العلاقة التالية :

$$T = \frac{C. D. R - M. D. R}{C. D. R}$$

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حمامات الطلاء

تتكون حمامات الطلاء من :

(١) ملح من أملاح الفلز المراد الطلاء به.

(٢) إذا لم يكن التوصيل الكهربائي للمحلول كافياً بعد إضافة الملح السابق، فإنه يضاف أي إلكتروليت لزيادة التوصيل الكهربائي للمحلول بشرط أن لا يتدخل هذا الإليكتروليت في عملية الطلاء.

(٣) إذا كان ملح الفلز المضاف لا يستطيع أن يجعل المصعد يتآكل بسهولة، خصوصاً في حالة الفلزات التي تعاني من صفة السلبية، فإنه يجب إضافة مادة ما تكون وظيفتها تسهيل عملية ذوبان المصعد، وذلك حتى لا تعطي له أي فرصة يتحول فيها من الصورة النشطة (القابلة للذوبان) إلى الصورة غير النشطة (الصورة الغير قابلة للذوبان نتيجة لترسيب أكاسيد وما إلى ذلك).

(٤) عوامل مضافة وظيفتها التحكم في حجم الحبيبات المترسبة والحصول على طبقة طلاء متجانسة.

(٥) إذا كانت درجة الحموضة أو القلوية تؤثر على عملية الطلاء الكهربائي فإنه يجب إضافة مواد منظمة حتى تحافظ على الرقم الهيدروجيني للمحلول ثابتاً.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

وهناك حمامات للطلاء تحتوي على بعض المكونات السابقة، كما أن هناك حمامات تحتوي على كل المكونات السابقة

مثال توضيحي

(١) حالة الطلاء بالنيكل

- في حالة لطلاء بالنيكل (Ni)، تستخدم كبريتات النيكل (NiSO_4) كملح من أملاح الفلز المراد الطلاء به
- كما يستخدم كلاً من كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl)، وكبريتات الصوديوم (Na_2SO_4) لزيادة التوصيل الكهربائي للمحلول
- كما يضاف كلوريد النيكل (NiCl_2) بقصد زيادة معدل تآكل المصعد
- ويضاف أيضاً حامض البوريك الذي يؤثر في هذه الحالة كمنظم يحافظ على الرقم الهيدروجيني (pH) للمحلول ثابتاً.

(٢) حالة الطلاء بالقصدير

- في حالة الطلاء بالقصدير، فإنه يستخدم قصدرات الصوديوم كمصدر من مصادر القصدير.
- بينما يضاف هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) لزيادة التوصيل الكهربائي للمحلول، كما أنه يساعد أيضاً على عملية تآكل المصعد.
- ويضاف أيضاً في هذه الحالة قليل من سكر الجلوكوز أو بعض المركبات العضوية الضرورية بقصد تحسين خواص طبقة الطلاء.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

أقسام حمامات الطلاء

ويمكن تقسيم حمامات الطلاء إلى أنواع مختلفة كما يلي :

(أ) حمامات الكبريتات :

وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة كبريتات.

(ب) حمامات السيانيد :

وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة سيانيد.

(ج) حمامات الكلوريد :

وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة الكلوريد.

(د) حمامات البيركلوريد :

وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة البيركلوريد.

(هـ) حمامات الفوسفات :

وهي تلك الحمامات التي تستخدم فيها أملاح الفلز المراد الطلاء به على صورة الفوسفات.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

تأثير كثافة التيار في تحديد نوعية الطلاء الكهروكيميائي المترسب

وقبل الفراغ من دراسة تأثير العوامل المختلفة في تحديد نوعية الطلاء الكهروكيميائي المترسب، فإنه من الضروري التأكيد على أهمية كثافة التيار المستخدم (كثافة التيار هي شدة التيار المار عبر وحدة المساحات من القطب موضوع الدراسة) وتأثير مقدارها في تحديد نوعية الطلاء المترسب.

والقيمة الأمثل لكثافة التيار، والتي يمكن بها الحصول على طلاء كهروكيميائي، تتحقق فيه الشروط التي سبق ذكرها، تتوقف على :

- نوع الفلز.
- تركيب حمام الطلاء.
- شكل الجسم الذي يتم تطبيق طبقة الطلاء عليه.
- درجة الحرارة.

مما تقدم يتضح أن عملية الطلاء الكهروكيميائي هي عملية ذات متغيرات متعددة ومتداخلة ولذلك فلا عجب أن نجد معظم ظروف تنفيذ عمليات الطلاء الكهروكيميائي بالفلزات المختلفة مقيدة ببراءة اختراع.

وليست عمليات الطلاء الكهروكيميائي للفلزات هي الوسيلة الوحيدة لتغطية الفلزات وحمايتها من التآكل، فإن هناك العديد من الطرق الأخرى لتطبيق التغطيات الفلزية.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

اكتساب أو استخلاص الفلزات كهربياً

Electrowinning of Metals

تستخلص الفلزات بطرق كهروكيميائية، خاصة الفلزات المتواجدة في خاماتها بنسب بسيطة يصعب استخلاصها بطرق اقتصادية بالوسائل الكيميائية المعروفة، ومن ضمن الفلزات التي تستخلص كهروكيميائياً من خاماتها: النحاس (Cu)، الزنك (Zn)، الكاديوم (Cd)، المنجنيز (Mn).

وتتلخص الفكرة الأساسية في عملية استخلاص الفلزات كهروكيميائياً

فيما يلي :

- معاملة الخام المجهز بمحلول إلكتروليتي مائي بحيث يتحول الفلز لمركب قابل للذوبان في الماء، فيذوب في المحلول المائي.
 - ثم يؤخذ الإلكتروليت الغني الآن بأيونات الفلز وتجرى له عملية تنقية
 - ثم يوضع بعد ذلك في خلايا التحليل الكهربائي حيث يتم فيها ترسيب أقصى كمية ممكنة من الفلز مهبطياً.
 - ثم يؤخذ الإلكتروليت المستهلك بعد ذلك لكي يعالج به كمية من الخام من جديد
 - ثم ينقى وتعاد الدورة مرة أخرى.
- وهكذا يمكن بهذه الطريقة الحصول على فلز على درجة عالية من النقاوة.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

إنتاج مساحيق الفلزات

Production of Metals Powders

- في عملية إنتاج مساحيق الفلزات بالتحليل الكهربائي ليس مطلوباً من الفلز المترسب أن يكون متماسكاً ومتواصلاً أو متمائلاً أو متلاصقاً مع المهبط :
- إذ يجب في هذه الحالة أن يكون التماسك أقل ما يمكن حتى يمكن كشطه بسهولة
 - أو أن يترك هو بنفسه يترسب في الإلكتروليت
- وتفضل الحالة الأخيرة لأنها تؤدي إلى تناقص كثافة التيار (لماذا؟) كنتيجة للزيادة الكبيرة في مساحة المهبط وذلك كنتيجة لتراكم طبقات من الفلز.

تراكم الفلز في قاع الخلية غير مرغوب فيه

ومن ناحية أخرى فإن تراكم الفلز في قاع الخلية غير مرغوب فيه (لماذا؟) إذ أنه يعمل كقطب مزدوج (bipolar) مما يؤدي إلى استهلاك جزء من تيار الخلية في تفاعلات جانبية.

ويجب أن يكون الفلز المترسب يملك أقل تماسك ممكن كما يجب أن تكون حبيباته أصغر ما يمكن، هذا بالإضافة إلى أن تماثل الحبيبات من حيث الحجم أحياناً ما يكون مرغوباً فيه.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفلزات شديدة النشاط الكيميائي وهي على صورة مساحيق

وبما أن معظم الفلزات تكون شديدة النشاط الكيميائي وهي على صورة مساحيق، فإنه يجب أن تؤخذ الإحتياطات اللازمة حتى :

- لا يتأكسد الفلز
- أو أن تمتز أي شوائب على سطحه وهو متواجد في الإلكتروليت.

أهم شروط إنتاج مساحيق الفلزات

من أهم شروط إنتاج مساحيق الفلزات أن تكون كثافة التيار على المهبط أعلى ما يمكن، فمثلاً يمكن إنتاج مسحوق نحاسي عند كثافة تيار (0.3 A/cm^2) ويلاحظ أن هذه الكثافة للتيار هي (10) أمثال ذلك التيار اللازم لعمليات الطلاء لنفس الفلز.

تفسير زيادة كثافة التيار في عملية إنتاج مساحيق الفلزات

يمكن تفسير زيادة كثافة التيار في عملية إنتاج مساحيق الفلزات لأن في هذه الكثافة العالية للتيار ينتج في نفس الوقت غاز الهيدروجين الذي يعوق ترسيب الفلز في صورة متماسكة.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزازي

عمليات اتحاد مع الكثرونات الإختزال الكهروكيميائي

Electroreduction

يمكن أن يستخدم الهيدروجين حديث التوليد عند المهبط في عمليات الإختزال الكهروكيميائي، ومن ضمن الأمثلة العديدة في عمليات الإختزال الكهروكيميائي هي عملية اختزال حمض النيتريك (HNO_3) للنشادر، وعملية اختزال حمض الفورميك الى الفورمالدهيد.

ومن ضمن المواد القابلة للإختزال عند المهبط كثيراً من المواد العضوية غير جيدة التوصيل للكهرباء، ولذلك يجب :

- أن يحتوي المحلول في هذه الحالة على قلوي أو ملح يستطيع أن يوصل التيار بين المصعد والمهبط،
- كما يجب أن يقلب المحلول باستمرار حتى تجعل المواد القابلة للإختزال على اتصال مباشر مع المهبط.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عمليات التنظيف المهبطي Cathodic Cleaning Processes

لقد وجد مما سبق أنه يلزم للسطوح التي يجب طلاؤها كهربياً أن تكون تامة النظافة :

- وأحياناً تجري عملية التنظيف باستخدام أبخرة ثالث كلوريد الإيثيلين بهدف إزالة الشحومات
- كما يمكن إجراء عمليات التنظيف كيميائياً باستخدام الأحماض والقلويات.
- إلا أنه كثيراً ما يستخدم التنظيف الكهروكيميائي، والإلكتروليت الذي يستخدم في عمليات التنظيف الكهروكيميائي عبارة عن محلول ساخن، ومثال ذلك استخدام (5 %) من كربونات الصوديوم (Na_2CO_3) أو هيدروكسيد الصوديوم (NaOH)، ويجعل الفلز المراد تنظيفه مهبطاً أو مصعداً وذلك على حسب طبيعة الفلز :

(١) فهناك بعض فلزات (خاصة الزنك) تذوب عندما تجعلها مصعداً في
خلية تحليل كهربائي تحتوي على قاعدة (قلوي) ولذلك يفضل في مثل هذه الحالة إجراء تنظيف مهبطي للفلز.

(٢) وهناك فلزات أخرى كالحديد (Fe) والنيكل (Ni) تمتص كميات كبيرة
من الهيدروجين أثناء عملية التنظيف المهبطي مما يتسبب في أن يصبح الفلز هشاً وفي هذه الحالة يصبح التنظيف باستخدام تيار متردد أمراً محتملاً، وذلك لأن الزمن البسيط بين كل نبضة والتالية لها من نبضات التيار سوف تعمل على استهلاك الهيدروجين الذي سبق إنتاجه في النبضة السابقة

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي لا يسمح له بالنفاذ خلال الفلز هذا بالإضافة إلى أن استخدام التيار المتردد سوف ينتج أقل قدر ممكن من الغازات.

وإذا كان المطلوب من العملية الكهروكيميائية التنظيف فقط فإنه لا بد من ضبط كثافة التيار على المهبط حتى ينتج تيار عنيف من الفقايع مع مراعاة أن تتكون رغاوي يكون غير مرغوب فيها.

ويلاحظ أن المحلول بالقرب من المهبط يصبح أكثر قاعدية وذلك كلما زادت كمية الهيدروجين التي تتم معادلتها مما يسمح للزيوت والشحوم الملاصقة لسطح الفلز أن يحدث لها عملية ترسيب وبالتالي تعوم على سطح الإلكتروليت حيث يمكن من هناك كشطها وبالتالي نجد أنه خلال ثوان قليلة قد تخلص سطح الفلز من الشحوم الملتصقة به، وأصبح مبتلاً تماماً بالإلكتروليت.

والآن إذا كان هذا السطح معداً لعملية طلاء كهربائي فلا بد أن تجري عملية الطلاء حالاً وبدون أي تأخر، وذلك لأن مثل هذه السطوح المنظفة تكون شديدة النشاط ولذلك يحدث عليها تداخلات وتفاعلات في الهواء الجوي.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تنقية الفلزات التجارية بواسطة عملية التنقية الكهروكيميائية

وفيها يجعل الفلز الخام مصعداً في إلكتروليت ثم ترسيب هذا الفلز على مهبط من فلز نقي في نفس الخلية، وحتى تكون هذه العملية ناجحة يجب أن تكون الشوائب الموجودة في الفلز الخام غير قابلة للذوبان مصعدياً أو تكون خبث في خلية التحليل الكهربائي. وإذا كانت تذوب مصعدياً فيجب أن لا تترسب على المهبط، وكثير من الفلزات تنقي الآن كهربياً ومن الأمثلة الشائعة عمليات تنقية النحاس (Cu) والفضة (Ag) والرصاص (Pb) والذهب (Au).

مادة المصعد في حالة استخلاص الفلزات كهربياً

وفي حالة استخلاص الفلزات كهربياً فإن المصعد يجب أن يكون من مادة غير قابلة للتآكل في ظروف التنقية والإستخلاص الكهربائي (لماذا؟)، وذلك حتى لا يحدث تداخل بين مادة المصعد وبين الفلز المراد استخلاصه.

مادة المصعد في حالة التنقية الكهربائية

في عملية التنقية الكهربائية فإن المصعد يجب أن يكون من الفلز الخام المراد تنقيته، وفي كلا الحالتين (عملية استخلاص الفلزات أو تنقيتها كهربياً) هو تفاعل واحد.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد ل. عمر بن عبد الله الهزاي

أنواع الخلايا في عملية تنقية الفلزات كهربياً

هناك نوعان من الخلايا في عملية تنقية الفلزات كهربياً :

(أ) خلايا أحادية الأقطاب (mono polar cells)

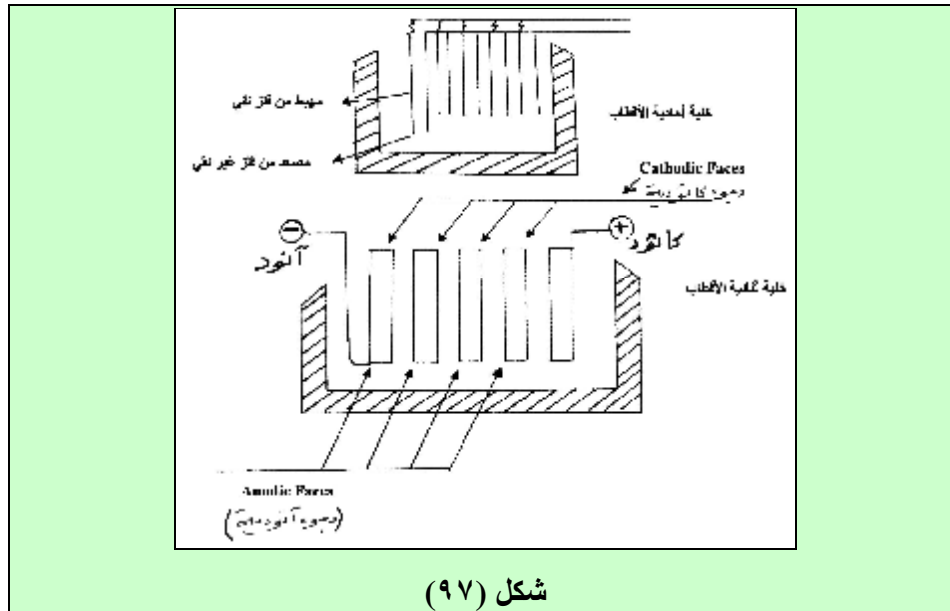
(ب) خلايا ثنائية الأقطاب (bi polar cells)

في حالة الخلايا أحادية الأقطاب فإن المصاعد والمهابط موضوعة داخل

الخلايا بصفة تبادلية وموصلة على التوازي كهربياً، وبهذا التركيب نجد أن هذه المصاعد تذوب وترسب على المهابط.

أما في حالة الخلايا الثنائية الأقطاب وهي أقل استعمالاً الآن، فإنه يلاحظ

أن وجهاً من أوجه القطب يعمل في هذه الحالة كمصعد، بينما يعمل الوجه الآخر كمهبط، وفي الجانب المهبطي يترسب الفلز النقي، بينما يذوب الفلز من الجانب المصعدي، وتبعاً لذلك نجد أنه بينما يذوب المصعد من ناحية فإنه يترسب من الناحية الأخرى، ويمكن اعتبار التفاعل عند الأقطاب ما هو إلا عملية إزاحة للأقطاب في اتجاه القطب السالب.



الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد ل. عمر بن عبد الله الهزاري

مزيد من القراءة

التنقية والطلاء الكهربائي

Electrorefining and Electroplating

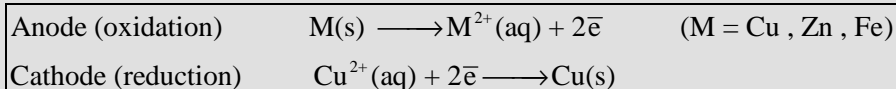
تنقية النحاس

إن تنقية (purification) معدن بواسطة وسائل التحليل الكهربائي تسمى التنقية الكهربائية (Electrorefining)، ومن أمثلتها، النحاس الغير نقي (impure copper) المتحصل عليه من الخام (ores) يحول الى نحاس نقي في خلية تحليل كهربائي التي بها نحاس غير نقي كمصعد ونحاس نقي كمهبط كما في الأشكال (٦٨، ٦٩، ٧٠). والإلكتروليت عبارة عن محلول مائي من كبريتات النحاس (copper sulfate).

تعتبر تنقية فلز النحاس من التطبيقات المثيرة للتحليل الكهربائي. فعندما يفصل أولاً من خامته، يكون فلز النحاس حوالي (99 %) نقياً، ومحتوياً على الحديد (Fe) ، والزنك (Zn)، والفضة (Ag)، والذهب (Au)، والبلاتين (Pt)، كشوائب رئيسية.

ففي عملية التنقية يستعمل النحاس غير النقي كآنود في خلية إلكتروليتيّة تحتوي على محلول مائي لكبريتات النحاس كإلكتروليت، أما الكاثود فيتكون من نحاس عالي النقاوة (أنظر الأشكال (٩٨، ٩٩، ١٠٠)).

وعندما تجري عملية التحليل الكهربائي، يضبط الجهد الكهربائي خلال الخلية بحيث يكون النحاس والعناصر الأكثر نشاطاً، مثل الخارصين، قادرة على أن تذوب عند الأنود، فلا تذوب الفضة، والذهب والبلاتين، وإنما تسقط وتستقر في قاع خلية التحليل. وعند الكاثود، يمكن فقط للنوع الأسهل إختزالاً (أيونات النحاس Cu^{2+}) أن يلتقط الكترونات، وبذلك يترسب النحاس وحده.



لكن الأيونات الأصعب في الإختزال (Zn^{2+} , Fe^{2+}) تبقى في المحلول.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

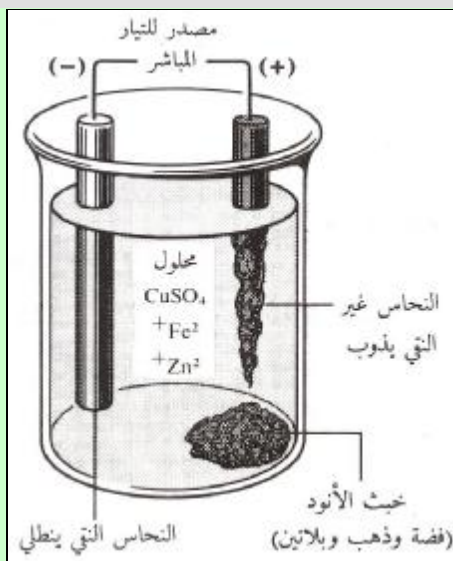
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

لذلك فالفاعل الكلي يتضمن ببساطة انتقال معدن النحاس من المصعد الغير نقي الى المهبط النقي. النحاس الذي يتحصل عليه بهذه الطريقة نقي بنسبة (99.95 %).

فالنتيجة النهائية لعملية هذه الخلية هي انتقال النحاس من الأنود الى الكاثود بينما تبقى شوائب الحديد Fe، والخاصين Zn في المحلول على شكل أيونات Zn^{2+} , Fe^{2+} .

ثم يزال الخبث المتكون من الفضة، والذهب، والبلاطين من الجهاز ويباع بسعر كاف ليغطي تكلفة الكهرباء اللازمة لعملية التحليل.

وكنتيجة لذلك، فإن تنقية النحاس (إلى نسبة تقريبية تصل الى 99.95 %) لا تكاد تكلف شيئاً إلا أن تكلفة الإنتاج الكلية للنحاس لا تزال كبيرة، وذلك لأنها تشمل التنقيب عن الخام في المناجم وتنقيته الأولية.



شكل (٩٨) : تنقية النحاس بالتحليل الكهربائي.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد ل. عمر بن عبد الله الهزاي

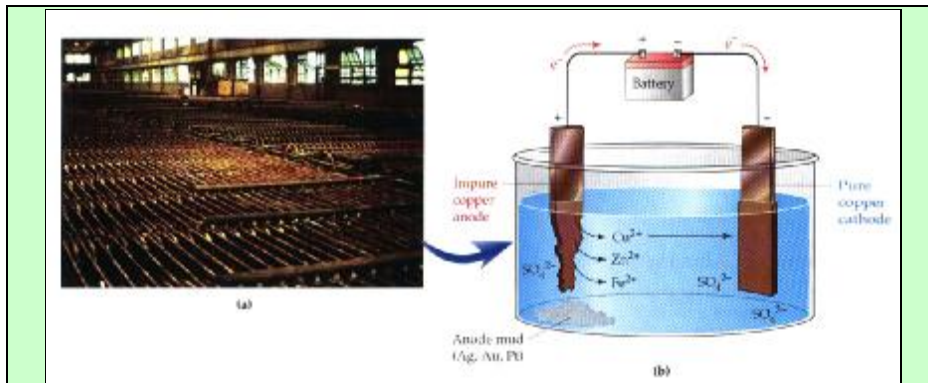


Fig. 99 : Electrorefining of copper metal.

(a) Alternating slabs of impure copper and pure copper serve as the electrodes in electrolytic cells for the refining of copper.

(b) Copper is transferred through the (CuSO_4) solution from the impure Cu anode to the pure Cu cathode. More easily oxidized impurities (Zn, Fe) remain in solution as cations, but noble metal impurities (Ag, Au, Pt) are not oxidized and collect as anode mud.

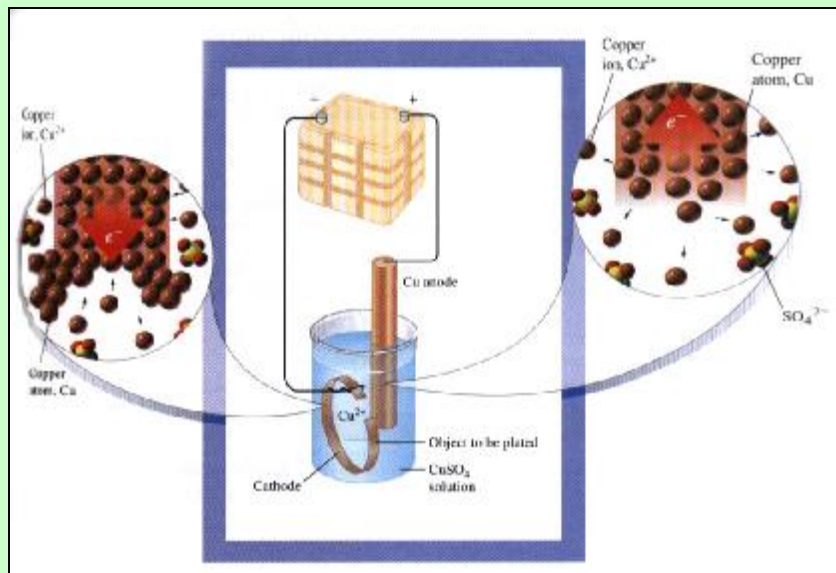


Fig. 100 : Electroplating with copper. The anode is made of pure copper, which dissolves during the electroplating process. This replenishes the (Cu^{2+}) ions that are removed from the solution as Cu plates out on the cathode.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاني

ومن العمليات القريبة من عملية التنقية الكهربائية عملية الطلاء الكهربائي (electroplating) وهي عبارة عن تغطية سطح معدن بمعدن آخر باستخدام التحليل الكهربائي (electrolysis). وعلى سبيل المثال، صدام السيارات الفولاذي (steel automobile bumpers) يطلّى بالكروم (chromium) لحمايتها من التآكل وإكسابها منظرًا جميلاً.

وينظف الجسم المراد طلاؤه بعناية (carefully cleaned) ثم يوضع في خلية التحليل الكهربائي كمهبط وتحوي الخلية على محلول لأيونات المعدن المراد ترسيبه.

الفصل السادس والعشرون: اقتصاديات العمليات الكهروكيميائية

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

عملية استخلاص الفلزات من مصهور أملاحها

تنقسم الإليكترووليتات إلى إليكترووليتات حقيقية وإليكترووليتات موضعية. وتشمل الإليكترووليتات الموضعية تلك المركبات مثل غاز كلوريد الهيدروجين (HCl) الذي لا يوصل الكهرباء إلا إذا تمت إذابته في سائل يساعده على التأين. وهناك الكثير من العمليات الكهروكيميائية التطبيقية والتي تشترك فيها الإليكترووليتات الموضعية.

أما الإليكترووليتات الحقيقية فهي تلك المواد مثل الأملاح المعدنية التي تكون متأينة حتى وهي في بنائها البلوري الصلب، وعند صهر هذه الأملاح تصبح هذه الأيونات قادرة على الحركة لنقل التيار الكهربائي ويصبح مصهورها موصل جيد للكهرباء.

- وهناك العديد من العمليات الكهروكيميائية التطبيقية التي تمثل محاليل هذه الإليكترووليتات الحقيقية.
- كما أن هناك العديد من العمليات الكهروكيميائية التطبيقية والتي تستخدم فيها مصهور الملح بدلاً من محلوله المائي، وأحياناً يستخدم مصهور هذا الملح مذاباً في مصهور ملح آخر.

ومن العمليات الأساسية :

- عملية إنتاج الألومنيوم (Al) من محلول الألومينا (Al_2O_3) في مصهور الكريوليت (Na_3AlF_6)
- إنتاج المغنسيوم (Mg) من مصهور يحتوي على المغنسيوم (Mg).
- إنتاج الصوديوم (Na) من مصهور كلوريد الصوديوم (NaCl) وهيدروكسيد الصوديوم (NaOH).

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

الفصل السابع والعشرون
قوانين فاراداي
FARADY'S LAWS

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل السابع والعشرون

قوانين فاراداي

Farady's Laws

قام مايكل فاراداي بدراسة التغيرات الكيميائية المصاحبة لمرور كمية معينة من الكهرباء ومن تجاربه العديدة استنتج القانونين التاليين :

قانون فاراداي الأول

وينص على ما يأتي :

" كمية التغير الكيميائي الناشيء من مرور تيار كهربائي في محلول إلكتروليتي تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء المارة خلال المحلول".

توضيح لقانون فاراداي الأول

لو رمزنا لوزن المادة المترسبة أو المذابة بالرمز (m) ولشدة التيار المار بالرمز (I) وللزمن بالرمز (t) فإنه يمكن التعبير عن قانون فاراداي الأول رياضياً كما يلي :

$$m \propto I \cdot t$$

ويلاحظ أن الكمية (t) (I. هي كمية الكهرباء ووحدتها عادة (أمبير. ثانية A/s) أو (كولوم C)

ومن التناسب الطردي (m \propto I . t) يمكن الرمز لثابت التناسب الطردي (α) بالرمز (K) :

$$m = K \cdot I \cdot t$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

حيث أن (K) يساوي (m) عندما تكون كمية الكهرباء مساوية لكولوم واحد. ويسمى هذا الوزن بالمكافئ الكيميائي الكهربائي (المكافئ الكهروكيميائي). وعلى ذلك فإن :

المكافئ الكهروكيميائي (K) (electrochemical equivalent) هو كمية (أو وزن) المادة المترسبة أو المذابة عند إمرار كمية من الكهرباء مقدارها واحد كولوم.

تعريف المكافئ الكيميائي الكهربائي :

يعرف المكافئ الكيميائي الكهربائي للمادة بأنه وزن المادة التي تذوب أو تترسب أثناء التحليل الكهربائي وذلك عند مرور كمية من الكهرباء مقدارها واحد كولوم.

قانون فاراداي الثاني

وينص على أن :
" أوزان المواد المترسبة أو المذابة بواسطة كمية واحدة من الكهرباء تتناسب تناسباً طردياً مع الوزن المكافئ لهذه المادة".

توضيح لقانون فاراداي الثاني

إذا فرضنا أن الوزن الذري للمادة هو (A) وأن تكافؤها هو (Z) فإنه يمكن التعبير عن قانون فاراداي الثاني رياضياً كما يلي :

$$m \propto \frac{A}{Z}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ومن المعادلة ($m \propto I \cdot t$) في قانون فاراداي الأول، والمعادلة ($m \propto \frac{A}{Z}$) في قانون فاراداي الثاني يمكن كتابة المعادلة :

$$W \propto \frac{A}{Z} \cdot I \cdot t$$

وباستبدال التناسب بثابت التناسب ($1/F$) نحصل على :

$$W = \frac{A \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

والقيمة (A/Z) تساوي الوزن المكافئ الجرامي (E_w). وبالتالي فإن الوزن المترسب (m) يساوي الوزن المكافئ الجرامي (A/Z) عندما تساوي الكمية ($I \cdot t/F$) للواحد الصحيح.

تعريف الفاراداي (F) :

الفاراداي (F) هو كمية الكهرباء اللازمة لإذابة أو ترسيب الوزن المكافئ من العنصر. ويساوي عددياً (96500 C).
وسمي بالفاراداي تكريماً للعلامة فاراداي.
وبناء على ذلك يمكن كتابة صيغة جديدة لقانون فاراداي :

$$m = \frac{E_w \cdot I \cdot t}{96500}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

تطبيقات محلولة على قوانين فاراداي

مثال (١)

احسب المكافئ الكيميائي الكهربائي لفلز ما من المعلومات التالية :
عند إمرار تيار شدته (0.36 A) لمدة ثلاث ساعات، وجد أن وزن الفلز المترسب يساوي (1.308 g).

الحل

يمكن حساب قيمة المكافئ الكيميائي الكهربائي من العلاقة التالية :

$$m = K \cdot I \cdot t$$

$$K = \frac{m}{I \cdot t}$$

$$K = \frac{1.308}{0.36 \times 3 \times 60 \times 60}$$

$$K = 3.36 \times 10^{-4} \text{ g/A. s}$$

$$K = 3.36 \times 10^{-4} \text{ g/C}$$

مثال (٢)

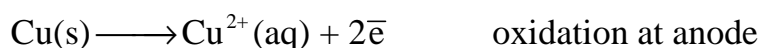
في عملية التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس (CuSO_4) باستخدام أقطاب من النحاس لوحظ أن المهبط ازداد وزنه بمقدار (0.5 g)، فإذا أعيد التحليل لنفس الوقت المستخدم في التجربة السابقة مع مضاعفة شدة التيار. احسب أقل وزن للأنود يجب أن يكون أثناء حدوث العملية الثانية على فرض أنه لم يحدث أي تغيير في تركيز محلول كبريتات النحاس خلال عملية التحليل.

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

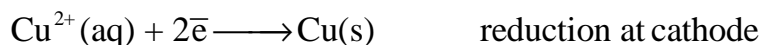
الحل

من المسألة فإن تركيز أيونات النحاس في المحلول ثابتاً أثناء عملية التحليل الكهربائي، والذي يحدث هو أكسدة المصعد :



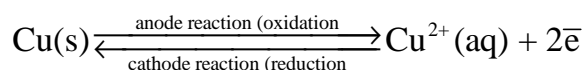
حيث تتحول ذرات النحاس إلى أيونات موجبة التكهرب (لذلك فمادة المصعد بسبب الأكسدة تتآكل).

وعند المهبط يحدث اختزال الأيونات الناتجة عن تأكسد المصعد :



لذلك تترسب أيونات النحاس على المهبط فيزداد وزنه.

ويمكن دمج التفاعلين في معادلة واحدة :



ومن المسألة فلو كان ما ترسب من ذرات النحاس في الحالة الأولى على المهبط جعل وزنه يزداد بمقدار (0.5 g)، فإن ذلك يعني أن المصعد قد نقص وزنه (0.5 g) وذلك على أساس أنه لم نستمد أيونات من أيونات النحاس الموجودة في المحلول لأن تركيز المحلول ثابت في كل حالة.

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وفي عملية التحليل الثانية تضاعفت شدة التيار واستخدم لنفس الزمن وبالتالي فإن كمية الكهرباء المارة في المحلول هذه المرة تكون ضعف كمية الكهرباء التي مرت في المحلول في الحالة الأولى.

وبما أن هناك تناسب طردي بين كمية الكهرباء ووزن المادة المترسبة، وفقاً لقانون فاراداي، فإن وزن النحاس المترسب هذه المرة يجب أن يتضاعف أيضاً وسيبلغ وزنه (1 g).

وبالتالي فإن وزن المصعد الذي يجب استخدامه لتحقيق هذا الوزن المترسب يجب أن لا يقل عن (1 g) حتى لا يترسب النحاس من كبريتات النحاس نفسها ويظل تركيزها ثابتاً.

مثال (٣)

حدد كميّاً وكيفيّاً التغيرات الكيميائية التي تحدث عند الكاثود والأنود عندما يمرر تيار كهربائي شدته (1 A) لمدة (20 min.) خلال المحاليل التالية :
(أ)

Cathode	Graphite
Anode	Pt
Solution	H ₂ SO ₄

(ب)

Cathode	Mercury, Hg
Anode	Zn
Solution	ZnCl ₂

(ج)

Cathode	Ag
Anode	Ag
Solution	FeCl ₃

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

أولاً : الحساب الكمي

وزن المادة المترسبة أو المذابة ستختلف من حالة لحالة وذلك لاختلاف الوزن المكافئ للمواد التي سيجري عليها التحليل الكهربائي من الحالة (أ)، للحالة (ب) للحالة (ج). ولكن عدد الجرامات المكافئة المتولدة في كل حالة كمية ثابتة (لثبوت كمية التيار المار) وتساوي عددياً الآتي :

$$\begin{aligned} 1 \text{ g. eq} &\longrightarrow 96500 \text{ C} \\ x &\longrightarrow 1 \times 20 \times 60 \text{ coul.} \end{aligned}$$

كل واحد فاراداي (96500 C) من الكهرباء عندما تمر خلال المحلول فإنها ترسب أو تذيب عدد مقداره واحد جرام مكافئ. وبالتالي فإن كمية الكهرباء :

$$Q = I \cdot t = 1 \times 20 \times 60 = 1200 \text{ C}$$

ومن العلاقة :

$$\begin{aligned} 1 \text{ g. eq} &\longrightarrow 96500 \text{ C} \\ x &\longrightarrow 1 \times 20 \times 60 \text{ coul.} \end{aligned}$$

فإن قيمة (x) :

$$x = \frac{1 \times 20 \times 60}{96500} = 0.01243 \text{ g.eq}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن وزن المادة المترسبة =

عدد الجرامات المكافئة المترسبة \times الوزن المكافئ

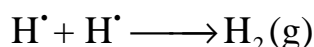
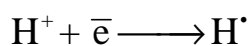
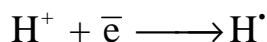
الوزن المكافئ $\times 0.01243$

ثانياً : الحساب الكيفي :

في الحالة (أ) :

Cathode	Graphite
Anode	Pt
Solution	H ₂ SO ₄

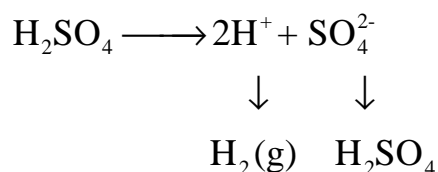
يتأين حمض الكبريتيك إلى أيونات هيدروجين (H⁺) موجبة التكهرب وأيونات الكبريتات سالبة التكهرب (SO₄²⁻) وعند مرور التيار الكهربائي تتجه الأيونات الهيدروجينية موجبة التكهرب نحو القطب السالب، وهناك تتعادل كهربياً وتتحوّل من أيونات موجبة التكهرب إلى ذرات هيدروجينية متعادلة، ويتبع ذلك اتحاد كل ذرتين من ذرات الهيدروجين لتكوين جزيئات الهيدروجين الثنائية الذرات وتتصاعد هذه الجزيئات من المحلول عند القطب السالب أي بجوار قطب الجرافيت، لأنه ليس هناك أي ميل لاتحاد الهيدروجين مع الجرافيت



الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أما مجموعة الكبريتات سالبة التكهرب- فإنها تتجه نحو المصعد وهناك تتعادل كهربياً وتتحول من أيون سالب التكهرب إلى مجموعة ذرية متعادلة، هذه المجموعة الذرية المتعادلة لا تقوى على أن تبقى على حالة انفراد ولذلك تحاول أن تهاجم مادة المصعد، ونظراً لأن المصعد في هذه الحالة من البلاتين فإنه لا يتأثر، ولذلك تتفاعل مجموعة الكبريتات مع الماء لتنتزع منها الهيدروجين مكونة من جديد حامض الكبريتيك – بينما يتصاعد الأكسجين من الماء عند المصعد :

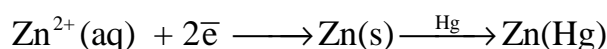


ومن هنا يتضح أن العملية ولو أنها ظاهرياً تحليل كهربى لحامض الكبريتيك إلا أن ما تحلل حقيقة هو الماء.

(ب) الحالة الثانية :

Cathode	Mercury, Hg
Anode	Zn
Solution	ZnCl ₂

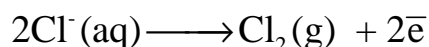
في هذه الحالة نجد أن كلوريد الزنك (ZnCl₂) عندما يتأين ينتج أيونات الزنك موجبة التكهرب (Zn²⁺) وأيونات الكلور سالبة التكهرب (Cl⁻)، وأيونات الزنك تتجه ناحية المهبط وتتعدل وتتحول إلى فلز الزنك الذي يذوب في زئبق المهبط مكوناً مملغم الزنك مع الزئبق :



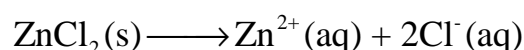
الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

أما أيونات الكلور فإنها تتجه نحو المصعد وهناك تتعادل وتتحول لغاز الكلور:



ويهاجم غاز الكلور مادة المصعد وهي الزنك مكوناً كلوريد الزنك من جديد وتتكرر العملية حتى يستهلك الزنك وتصبح العملية ككل هي عملية انتقال لذرات الزنك من المصعد للمهبط.



(ج) الحالة الثالثة :

Cathode	Ag
Anode	Ag
Solution	FeCl ₃

عند المصعد يتولد الكلور الذي يتفاعل مع الفضة مكوناً كلوريد الفضة (راسب أبيض غير قابل للذوبان في الماء ولا يعوق مرور التيار الكهربائي) بينما نجد عند المهبط يترسب الحديد على الفضة.

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٤)

وضعت خلية للتحليل الكهربائي لترسيب النحاس (Cu) من كبريتات النحاس (CuSO₄) على التوالي مع خلية أخرى لترسيب الفضة (Ag) من نترات الفضة (AgNO₃) وكان المهبط في خلية الفضة أقل وزناً من المهبط في حالة خلية ترسيب النحاس بمقدار (0.1 g)، فإذا كان هذا التحليل الكهربائي يجري تحت تأثير تيار ثابت مقداره (0.1 A)، فما هو الزمن اللازم حتى يتساوى وزن المهبطين في الخليتين؟
 علماً بأن الوزن المكافئ للنحاس هو (31.77 g)، بينما الوزن المكافئ للفضة هو (107.87 g).

الحل

يمكن حل هذه المسألة بطريقتين :

طريقة الحل الأولى :

عندما يمر واحد فاراداي (96500 C) فإنه يسبب ترسب الوزن المكافئ للفضة (107.87 g)، من ناحية أخرى فإن مرور واحد فاراداي يسبب أيضاً ترسب الوزن المكافئ للنحاس أي (31.77 g)، وبعد مرور هذه الكمية من الكهرباء يصبح الفرق بين وزن مهبط الفضة ومهبط النحاس مساوياً لـ :

$$\begin{aligned} &\text{eq.wt of Ag} - \text{eq.wt. of Cu} \\ &107.87 - 31.77 = 76.10 \text{ g} \end{aligned}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن :

$$96500 \text{ C} \longrightarrow 76.10 \text{ g}$$

$$x \longrightarrow 0.1 \text{ g}$$

$$x = \frac{0.1 \times 96500}{76.10}$$

$$x = 126.81 \text{ C}$$

وبالتالي لحساب الزمن اللازم لجعل الفرق بين وزني المهيطين (0.1 g) عند مرور كمية من الكهرباء مقدارها (126.81 C) :

$$Q = I \cdot t$$

$$t = \frac{Q}{I}$$

$$t = \frac{126.81 \text{ A} \cdot \text{s}}{0.1 \text{ A}}$$

$$t = 1268.1 \text{ s}$$

$$t = 21.135 \text{ min.}$$

طريقة الحل الثانية :

$$W_{\text{Ag}} = \frac{Ew_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t}{F}$$

$$\Rightarrow W_{\text{Ag}} = \frac{107.87 \times 0.1 \times t}{96500}$$

$$W_{\text{Cu}} = (W_{\text{Ag}} + 0.1) = \frac{Ew_{\text{Cu}} \times 0.1 \times t}{96500}$$

$$W_{\text{Cu}} = \left(\frac{Ew_{\text{Ag}} \cdot I \cdot t}{F} + 0.1 \right) = \frac{Ew_{\text{Cu}} \times 0.1 \times t}{96500}$$

$$\Rightarrow W_{\text{Cu}} = \frac{107.87 \times 0.1 \times t}{96500} + 0.1 = \frac{31.77 \times 0.1 \times t}{96500}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\left(\frac{107.87 \times 0.1 \times t}{96500} + 0.1 = \frac{31.77 \times 0.1 \times t}{96500} \right) \text{ ومن العلاقة الأخيرة}$$

يمكن حساب الزمن (t) كما يلي :

$$\begin{aligned} \frac{107.87 \times 0.1 \times t}{96500} + 0.1 &= \frac{31.77 \times 0.1 \times t}{96500} \\ \left(\frac{107.87 \times 0.1 \times t}{96500} \right) + 0.1 &= \frac{31.77 \times 0.1 \times t}{96500} \\ (1.118 \times 10^{-4} t) + 0.1 &= 3.29 \times 10^{-5} t \\ (1.118 \times 10^{-4} t) - (3.29 \times 10^{-5} t) &= -0.1 \\ 7.89 \times 10^{-5} t &= -0.1 \\ t &= \frac{0.1}{7.89 \times 10^{-5}} \\ t &= 1267.43s \\ t &= 21.12 \text{ min} \end{aligned}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بعض الوحدات المستخدمة في الكيمياء الكهربائية

كمية الكهرباء = شدة التيار × الزمن

Quantity of electricity = current strength × time

Quantity of electricity = I × t

Quantity of electricity = ampere × second = coulomb (C)

الشغل الكهربائي = كمية الكهرباء × القوة الدافعة الكهربائية

Electrical work (E.W) = quantity of electricity × Electro Motive Force (E.M. F)

Electrical work (E.W) = I . t . E

Electrical work (E.W) = ampere . second . volt

Electrical work (E.W) = coulomb . volt = Joule (J)

Electrical work (E.W) =

الطاقة = الشغل الكهربائي / الزمن

Power = $\frac{\text{Work}}{\text{time}}$

Power = $\frac{I . t . v}{t}$

Power = $\frac{\text{Joule (J)}}{\text{second (s)}}$

Power = watt

Ampere = $\frac{\text{volt}}{\text{Ohm}}$

K.Watt = 1000 Watt

Watt hour = 3600 Watt second = 3600 Joule

H. P. = الحصان الميكانيكي = 746 Watt = 0.746 K.W

1 Joule = 0.238 calories

1 Calorie = 4.184 Joule

1 K calorie = 4183 Joules

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفولت

عبارة عن فرق الجهد اللازم لإمرار تيار مقداره واحد أمبير خلال مقاومة مقدارها واحد أوم .

كفاءة التيار

هي النسبة بين كمية التيار المستخدمة فعلاً في التغيير الكيميائي على كمية التيار المارة في المحلول.

مثال (٥)

احسب شدة التيار اللازم لترسيب وزن مقداره (63.32 g) من الفضة في زمن قدره (90 min.).

الحل

بتطبيق قانون فاراداي :

$$m = \frac{E_w \cdot I \cdot t}{F}$$

$$I = \frac{m \cdot F}{E_w \cdot t}$$

$$I = \frac{63.32 \times 96500}{107.87 \times 90 \times 60}$$

$$I = 12 \text{ A} \quad (\text{A : ampere})$$

مثال (٦)

ما حجم الهيدروجين مقاساً عند (25 °C) وضغط مقداره (740 mmHg) الذي يتولد أثناء التحلل الكهربائي للماء بتيار شدته (10 A) لزمن قدره (0.5 h).

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

بتطبيق قانون فاراداي نوجد وزن الهيدروجين المتحرر :

$$m = \frac{M_w \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$$

$$m = \frac{2 \times 10 \times 0.5 \times 60 \times 60}{2 \times 96500}$$

$$m = 0.186 \text{ g}$$

وبتطبيق القانون العام للغازات المثالية نوجد حجم الغاز كما يلي :

$$P V = n R T$$

$$\frac{740}{760} \times V = \frac{0.186}{2} \times 0.0821 \times 298$$

$$V = \frac{\frac{0.186}{2} \times 0.0821 \times 298}{\left(\frac{740}{760}\right)}$$

$$V = 2.34 \text{ L}$$

$$V = 2340$$

طريقة أخرى للحل

ويمكن حل المسألة بطريقة أخرى ومن معرفة أن حجم المول للغاز عند الظروف القياسية (760 mmHg, 273 K) يساوي (22400 cm³) وبالتالي فإن حجم المول من غاز الهيدروجين عند (740 mmHg, 298 K) :

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{760 \times 22400}{273} = \frac{740 \times V_2}{298}$$

$$V_2 = \frac{760 \times 22400 \times 298}{273 \times 740}$$

$$V_2 = 25112.13 \text{ cm}^3$$

وهذا هو حجم مول واحد من غاز الهيدروجين عند الظروف (740 mmHg, 298) وبالتالي فإن حجم (0.186 mol) من الغاز :

$$1 \text{ mol of H}_2 \text{ (at 740 mmHg, 298 K)} \longrightarrow 25112.13 \text{ cm}^3$$

$$\frac{0.186}{2} \text{ mol of H}_2 \text{ (at 740 mmHg, 298 K)} \longrightarrow x$$

$$x = (25112.13 \text{ cm}^3/\text{mol}) \times \left(\frac{0.186 \text{ mol}}{2} \right)$$

$$x = 2335.43 \text{ cm}^3$$

وهي قريبة من النتيجة السابقة .

مثال (٧)

إذا كان الوزن المكافئ للذهب هو (65.7). احسب كمية الذهب التي يمكن أن تترسب من محلول كلوريد الذهب بنفس كمية الكهرباء اللازمة لتوليد (200 cm³) من الهيدروجين عند (15 °C) وضغط مقداره (740 mmHg) وذلك عند تحليل ماء حمض.

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

نوجد حجم غاز الهيدروجين المتولد من عملية التحليل الكهربائي للماء
المحمض بإحدى طريقتين :

الطريقة الأولى :

بتطبيق القانون العام للغازات المثالية يمكن حساب عدد مولات
الهيدروجين المتحررة كما يلي :

$$PV = n R T$$

$$\left(\frac{740 \text{ mmHg}}{760 \text{ mmHg/atm}} \right) \times \left(\frac{200 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3/\text{L}} \right) = n \times 0.0821 \text{ (L. atm/mol K)} \times (15 + 273) \text{ K}$$

$$n = \frac{\left(\frac{740}{760} \right) \times \left(\frac{200}{1000} \right)}{0.0821 \times (15 + 273)}$$

$$n = 8.24 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} \times M_{\text{w}_{\text{H}_2}}$$

$$m_{\text{H}_2} = 8.24 \times 10^{-3} \times 2$$

$$m_{\text{H}_2} = 0.01648 \text{ g}$$

وبما أنه مرت نفس الكمية من الكهرباء فإن :

$$m_{\text{H}_2} = \frac{E_{\text{w}_{\text{H}_2}} \times I \times t}{F}$$

$$m_{\text{Au}} = \frac{E_{\text{w}_{\text{Au}}} \times I \times t}{F}$$

$$\frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{Au}}} = \frac{\frac{E_{\text{w}_{\text{H}_2}} \times I \times t}{F}}{\frac{E_{\text{w}_{\text{Au}}} \times I \times t}{F}} \Rightarrow \frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{Au}}} = \frac{E_{\text{w}_{\text{H}_2}}}{E_{\text{w}_{\text{Au}}}}$$

$$\frac{0.01648}{m_{\text{Au}}} = \frac{1}{65.7}$$

$$m_{\text{Au}} = (0.01648) \times (65.7) = 1.083 \text{ g}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٨)

احسب الزمن اللازم لطلاء مسطح مساحته (25 cm^2) بطبقة من فلز النحاس سمكها (0.1 mm) باستخدام تيار شدته (1.5 A)، علماً بأن كثافة النحاس ($d = 8.96 \text{ g/cm}^3$) وأن الوزن الذري له (63.5).

الحل

نحسب أولاً سمك النحاس المترسب :

$$0.01 \text{ cm} = \frac{0.1}{10} = \text{سمك النحاس المترسب (الإرتفاع)}$$

حجم النحاس المترسب = المساحة \times الإرتفاع

$$\text{Volume of deposited copper} = 0.01 \text{ cm} \times 25 \text{ cm}^2 = 0.25 \text{ cm}^3$$

وزن النحاس المترسب = الحجم \times الكثافة

$$\text{Weight of deposited copper} = d \times V$$

$$\text{Weight of deposited copper} = 8.96 \text{ g cm}^{-3} \times 0.25 \text{ cm}^3$$

$$\text{Weight of deposited copper} = 2.24 \text{ g}$$

وبتطبيق قانون فاراداي يمكن حساب الزمن اللازم للطلاء كما يلي :

$$m = \frac{I \cdot t \cdot A}{Z F}$$

$$2.24 = \frac{1.5 \times t \times 63.5}{2 \times 96500}$$

$$t = \frac{2.24 \times 2 \times 96500}{1.5 \times 63.5}$$

$$t = 4538.793 \text{ s}$$

$$t = 75.650 \text{ min}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٩)

في عملية تحليل كهربائي لمحلول يحتوي على أيونات النحاسيك (Cu^{2+}) والنيكل (Ni^{2+}) والزنك (Zn^{2+}) وجد أن وزن الفلز المترسب على المهبط هو (0.175 g) وكانت المادة المترسبة تتكون من (72.8 % نحاس، (4.3 % نيكل، (22.9 % زنك. احسب كمية الكهرباء (Q) المارة خلال المحلول بفرض أن كفاءة التيار = (100 %). ثم احسب زمن التيار إذا كانت شدة التيار المستخدم = 5 A

الحل

أولاً : حساب وزن الفلز المترسب

يمكن حساب وزن (Cu, Ni, Zn) المترسب من النسبة المئوية كما يلي :

$$m_M = \frac{\% \times m_t}{100}$$

حيث أن (m_M) يعني وزن المعدن، (m_t) يعني الوزن الكلي للراسب وبالتالي وبناء على هذه العلاقة فإن وزن كل فلز مترسب يكون كما يلي :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{72.8 \times 0.175}{100} = 0.1274 \text{ g}$$

$$m_{\text{Ni}} = \frac{4.3 \times 0.175}{100} = 0.0075 \text{ g}$$

$$m_{\text{Zn}} = \frac{4.3 \times 0.175}{100} = 0.0075 \text{ g}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : حساب عدد الجرامات المكافئة من الفلز المترسب

عدد الجرامات المكافئة من النحاس المترسب :

$$Eq = \frac{\text{Weight of deposited Cu}}{\text{Equivalent Weight of Cu}}$$

$$Eq_{Cu} = \frac{0.127}{\left(\frac{63.5}{2}\right)} = 0.004$$

$$Eq_{Ni} = \frac{0.0075}{\left(\frac{58.69}{2}\right)} = 2.56 \times 10^{-4}$$

$$Eq_{Zn} = \frac{0.0401}{\left(\frac{63.5}{2}\right)} = 1.3 \times 10^{-3}$$

ولحساب كمية الكهرباء (Q) اللازمة لترسب (0.175 g) من الفلز الخليط،
فإننا نحسب كمية الكهرباء اللازمة لترسيب كل فلز (Cu, Ni, Zn) ثم
نجمع تلك القيم :

$$W = \frac{Aw \cdot Q}{Z F}$$

$$Q_{Cu} = \frac{W_{Cu} \cdot Z \cdot F}{Aw_{Cu}} \Rightarrow Q_{Cu} = \frac{0.1274 \times 2 \times 96500}{63.5}$$

$$Q_{Cu} = 387.216 \text{ C}$$

$$Q_{Ni} = \frac{W_{Ni} \cdot Z \cdot F}{Aw_{Ni}} \Rightarrow Q_{Ni} = \frac{0.0075 \times 2 \times 96500}{58.69}$$

$$Q_{Ni} = 24.66 \text{ C}$$

$$Q_{Zn} = \frac{W_{Zn} \cdot Z \cdot F}{Aw_{Zn}} \Rightarrow Q_{Zn} = \frac{0.04010 \times 2 \times 96500}{65.39}$$

$$Q_{Zn} = 118.356$$

$$Q = Q_{Cu} + Q_{Ni} + Q_{Zn}$$

$$Q = 387.216 \text{ C} + 24.66 \text{ C} + 118.356$$

$$Q = 530.232 \text{ C}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي لحساب الزمن اللازم فإن :

$$Q = I \cdot t$$

$$t = \frac{Q}{I}$$

$$t = \frac{530.232}{5}$$

$$t = 106 \text{ s}$$

مثال (١٠)

مرر تيار ثابت في الكولوميتير الغازي لمدة ساعة و 25 دقيقة ، 30 ثانية فوجد أنه نتج (47.52 cm³) من خليط الهيدروجين والأكسجين عند درجة حرارة (20 °C) وتحت الضغط الجوي، فإذا كان ضغط بخار الماء المشبع عند (20 °C) هو (17.6 mmHg) إحسب شدة التيار المار في الخلية.

الحل

بتطبيق المعادلة العامة للغازات :

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\frac{(760 - 17.6) \times 47.52}{(20 + 273)} = \frac{760 \times V_2}{(0 + 273)}$$

$$\frac{742.4 \times 47.52}{293} = \frac{760 \times V_2}{273}$$

$$V_2 = \frac{742.4 \times 47.52 \times 273}{293 \times 760}$$

$$V_2 = 43.2510 \text{ cm}^3$$

ولكن في حالة الكولوميتير الغازي تم إثبات أن كل واحد كولوم من الكهربائية يتسبب في توليد (0.174 cm³) من خليط الهيدروجين والأكسجين في معدل الضغط ودرجة الحرارة.

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبالتالي فإن كمية الكهرباء اللازمة لتحرير (43.2510 cm^3) من خليط الغاز يحسب كما يلي :

$$0.174 \text{ cm}^3 \longrightarrow 1 \text{ C}$$

$$43.2510 \text{ cm}^3 \longrightarrow X$$

$$X = \frac{43.2510 \text{ cm}^3 \times 1 \text{ C}}{0.174 \text{ cm}^3}$$

$$X = 248.570 \text{ C}$$

مثال (١١)

مرر تيار ثابت في كولوميتر اليود لمدة ساعة، 10 دقائق، 17 ثانية، فوجد أن كمية اليود المتولدة عند المصعد تحتاج لإكمال التعادل الى (41.35 cm^3) من محلول ثيوكبريتات الصوديوم ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) الذي عياريته (0.1074 N). احسب شدة التيار المار خلال الكولوميتر.

الحل

الجواب : $I = 0.0975 \text{ Ampere}$

مثال (١٢)

أثناء مرور التيار الكهربائي في محلول لكبريتات الصوديوم بين مصعد من البلاتين ومهبط من الزئبق لمدة من الزمن وجد أنه قد تصاعد (11.2 cm^3) من الأكسجين الجاف في معدل الضغط ودرجة الحرارة عند المصعد، بينما كون الصوديوم المتولد عند المهبط مع الزئبق مملغم للصوديوم مع الزئبق، فإذا رفع هذا المملغم وتمت معالجته بالماء. احسب

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

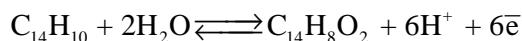
كمية حامض الهيدروكلوريك HCl (ذي التركيز (0.1 N) اللازم لمعادلة الصودا الكاوية (NaOH) الناتجة.

الحل

الجواب : V = 20 ml of (HCl) acid

مثال (١٣)

بتأكسد الأنتراسين مصعدياً إلى أنثراكينون وفقاً للمعادلة التالية :



إحسب وزن الأنثراكينون الذي سوف يتولد بإمرار تيار شدته (1.5 A) لمدة (4 h).

الحل

الجواب : الوزن (7.77 g)

مثال (١٤)

مرر تيار ثابت في محلول لخلات الصوديوم لمدة (4 h) فتننتج خليط من غاز الإيثان وثاني أكسيد الكربون عند المصعد البلاتيني وترسب الصوديوم في المهبط المكون من الزئبق مكوناً مملغماً مع الزئبق، فإذا أخذ هذا المملغم وتفاعل كلية مع الماء فوجد أن الهيدروجين الناتج يشغل حجماً مقداره (156.8 cm³) في معدل الضغط ودرجة الحرارة.

إحسب :

(أ) شدة التيار المار في المحلول. (ب) كمية الإيثان المتولدة.
(ج) إحسب حجم الصودات الكاوية (0.5 N) اللازمة لتحويل (CO₂) الناتج من التحليل إلى بيكربونات الصوديوم .

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

أ) شدة التيار المار في المحلول = (0.1 A)
 ب) كمية الإيثان المتولدة = (0.1568 L)
 ج) حجم الصودات الكاوية (0.5 N) اللازمة لتحويل (CO₂) الناتج من التحليل إلى بيكربونات الصوديوم = (28 cm³).

مثال (١٥)

مرر تيار شدته (1.5 A) في محلول لكلوريد النحاس الثنائي ولمدة ساعة. فإذا كان وزن النحاس المترسب (1.778 g) فما الوزن المكافئ للنحاس؟

الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m = \frac{E_{w_{Cu}} \cdot I \cdot t}{F}$$

$$E_{w_{Cu}} = \frac{m \cdot F}{I \cdot t}$$

$$E_{w_{Cu}} = \frac{1.778 \times 96500}{1.5 \times 60 \times 60}$$

$$E_{w_{Cu}} = 31.77 \text{ g/Eq}$$

مثال (١٦)

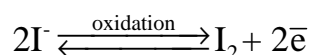
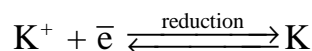
إذا مرر تيار كهربائي شدته (10.4 A) لمدة (23 Min) في محلول يوديد البوتاسيوم KI، احسب كتلة المواد التي تتجمع عند القطبين . علماً بأن الكتل الذرية : (K = 39.1, I = 127).

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

معادلتا تفاعلي ترسيب اليود والبوتاسيوم :



وبتطبيق قانون فاراداي الأول يمكن حساب كتلتي البوتاسيوم واليود المترسبتين :

$$m_{I_2} = \frac{M_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m_{I_2} = \frac{(2 \times 127) \times (10.4) \times (23 \times 60)}{2 \times 96500}$$

$$m_{I_2} = 18.89 \text{ g}$$

$$m_K = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m_K = \frac{39.1 \times 10.4 \times 23 \times 60}{1 \times 96500}$$

$$m_K = 5.8 \text{ g}$$

مثال (١٧)

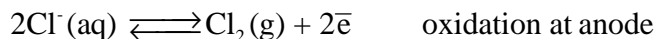
احسب كتلة الألومينيوم المترسبة (Al) والكلور المتصاعدة (Cl₂) عند التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الألومينيوم AlCl₃، إذا كانت شدة التيار المارة (5 A) لمدة ساعتين بين أقطاب بلاتين. الكتل الذرية (Cl = 35.5, Al = 27)

الحل

نكتب تفاعلات المصعد والمهبط كما يلي :

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



ولحساب كتلة الألومنيوم المترسبة والكلور المتصاعدة نطبق قانون فاراداي:

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{M_{\text{wCl}_2} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = \frac{(2 \times 35.5) \times (5) \times (2 \times 3600)}{2 \times 96500}$$

$$m_{\text{Cl}_2} = 13.24 \text{ g}$$

$$m_{\text{Al}} = \frac{(A_{\text{wAl}}) \times I \times t}{Z \times F}$$

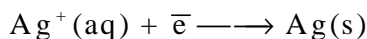
$$m_{\text{Al}} = \frac{27 \times 5 \times 2 \times 3600}{3 \times 96500}$$

$$m_{\text{Al}} = 3.36 \text{ g}$$

مثال (١٨)

احسب الزمن اللازم لترسيب (2.16 g) من الفضة عند إمرار تيار كهربائي في محلول نترات الفضة شدته (32 A) علماً بأن الكتلة الذرية للفضة تساوي 108).

الحل



الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزالي

$$m_{Ag} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{Ag} \cdot Z \cdot F}{A_w \cdot I}$$

$$t = \frac{2.16 \times 1 \times 96500}{108 \times 32}$$

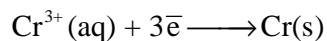
$$t = 60.31 \text{ S}$$

مثال (١٩)

كم دقيقة لازمة لترسيب (7 g) من الكروم وذلك بإمرار تيار ثابت قدره (3A) في محلول CrCl_3 (حيث $A_w = 52$)

الحل

معادلة التفاعل :



ولحساب الزمن نتبع قانون فاراداي الأول :

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$m_{Cr} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{Cr} \cdot Z \cdot F}{A_w \cdot I}$$

$$t = \frac{7 \times 3 \times 96500}{52 \times 3}$$

$$t = 12990.38 \text{ S}$$

$$t = \frac{12990.38 \cancel{\text{S}}}{60 \cancel{\text{S}} \text{ min}^{-1}}$$

$$t = 216.51 \text{ min}$$

مثال (٢٠)

ما كمية الكهرباء بالفاراداي اللازمة لإنتاج :

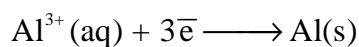
27 g of Al (أ)

8 g of O₂ (ب)

علماً بأن الكتل الذرية : (Al = 27, O = 16)

الحل

(أ) معادلة تكوين الألومنيوم :



الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$m_{Al} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$27 = \frac{27 \times I \times t}{3 \times 96500}$$

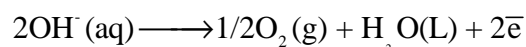
$$I t = \frac{27 \times 3 \times 96500}{27}$$

$$I t = 289500 \text{ C}$$

$$I t = 289500 \text{ C} \times \left(\frac{1 \text{ F}}{96500 \text{ C}} \right)$$

$$I t = 3 \text{ F}$$

(ب) معادلة تكوين الأكسجين :



$$m_{\text{O}_2} = \frac{M_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$8 = \frac{32 \times I \times t}{2 \times 96500} \Rightarrow I t = \frac{8 \times 2 \times 96500}{32}$$

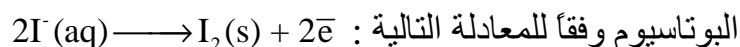
$$I t = 48250 \text{ C}$$

$$\Rightarrow I t = 48250 \text{ C} \times \left(\frac{1 \text{ F}}{96500 \text{ C}} \right)$$

$$I t = 0.5 \text{ F}$$

مثال (٢١)

احسب كمية الكهرباء بالكولوم لتكوين (10 g) من اليود من محلول يوديد



(علماً بأن الكتلة الذرية لليود : $A_w \text{I} = 127$).

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{I_2} = \frac{(Mw_{I_2}) \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$It = \frac{m_{I_2} \cdot Z \cdot F}{Mw_{I_2}}$$

$$It = \frac{10 \times 2 \times 96500}{(2 \times 127)}$$

$$It = 7598.4 \text{ C}$$

مثال (٢٢)

عند مرور تيار كهربى على خليتين متصلتين على التوالي (شدة التيار المارة واحدة)، تحتوي إحداها على محلول $CuSO_4$ والأخرى على محلول $AgNO_3$ ، ترسبت كمية من الفضة مقدارها (2 g) احسب :
أ) وزن النحاس المترسب

ب) شدة التيار المار لترسيب (2 g) من الفضة في زمن قدره ساعة.
(علماً بأن الكتل الذرية : $Ag = 108$, $Cu = 63.5$)

الحل

أ) بتطبيق قانون فاراداي الثاني :

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$\frac{m_{Ag}}{m_{Cu}} = \frac{Ew_{Ag}}{Ew_{Cu}}$$

$$\frac{2 \text{ g}}{m_{Cu}} = \frac{(108/1)}{(63.5/2)}$$

$$\frac{2 \text{ g}}{m_{Cu}} = \frac{108}{31.75}$$

$$m_{Cu} = \frac{2 \times 31.75}{108}$$

$$m_{Cu} = \frac{63.5}{108}$$

$$m_{Cu} = 0.59 \text{ g}$$

ب) حساب شدة التيار المار لترسيب (2 g) من الفضة في زمن قدره ساعة.

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{Ag} = \frac{Aw_{Ag} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$2 = \frac{108 \times I \times 3600 \text{ S}}{1 \times 96500}$$

$$I = \frac{2 \times 1 \times 96500}{108 \times 3600}$$

$$I = 0.5 \text{ A}$$

مثال (٢٣)

احسب عدد الساعات اللازمة لتيار كهربائي مقداره (7 A) ليرسب 241 g من النحاس من محلول كلوريد النحاس II (CuCl₂)، علماً بأن (Aw = 63.5).

الحل

معادلة الترسيب : $(\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Cu})$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

بتطبيق قانون فارادي الأول :

$$m_{Cu} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$241 \text{ g} = \frac{63.5 \times 7 \times t}{2 \times 96500}$$

$$t = \frac{241 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 7}$$

$$t = 104641.17 \text{ S}$$

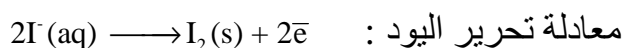
$$t = 104641.17 \text{ S} \times \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ S}} \right)$$

$$t = 29.067 \text{ h}$$

مثال (٢٤)

ما شدة التيار بالأمبير اللازم لتحرير (10 g) من اليود من محلول يوديد البوتاسيوم في زمن قدره ساعة واحدة (حيث $A_w = 127$).

الحل



وبتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{I_2} = \frac{Mw_{I_2} \times I \times t}{Z \cdot F}$$

$$10 \text{ g} = \frac{(2 \times 127) \times I \times 3600}{2 \times 96500}$$

$$I = \frac{10 \times 2 \times 96500}{(2 \times 127) \times 3600}$$

$$I = 2.11 \text{ A}$$

مثال (٢٥)

كم من الوقت يلزم لإنتاج (25 g) من الكروم (Cr) من محلول $CrCl_3$ بتمرير تيار كهربائي مقداره (2.75 A) ($A_w = 52$).

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

معادلة ترسيب الكروم : $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$

ولحساب الزمن نتبع قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Cr}} = \frac{A_{\text{w}_{\text{Cr}}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot Z \cdot F}{A_{\text{w}_{\text{Cr}}} \cdot I}$$

$$t = \frac{25 \times 3 \times 96500}{52 \times 2.75}$$

$$t = 50611.89 \text{ S}$$

$$t = 14.06 \text{ hours}$$

مثال (٢٦)

كم من الزمن (بالساعة) يلزم لترسيب (21.4 g) من الفضة من محلول AgNO_3 بتيار قدره (10.0 A). (الكتلة الذرية للفضة : $A_{\text{g}} = 108$)

الحل

$$m_{\text{Ag}} = \frac{A_{\text{w}_{\text{Ag}}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Ag}} \cdot Z \cdot F}{A_{\text{w}_{\text{Ag}}} \cdot I}$$

$$t = \frac{21.4 \times 1 \times 96500}{108 \times 10.0}$$

$$t = 1912.13 \text{ S}$$

$$t = 0.53 \text{ hours}$$

مثال (٢٧)

كم من الزمن بالساعة تلزم لترسيب 35.3 g من الكروم من محلول CrCl_3 بتيار قدره 6 A ؟ ($A_{\text{w}_{\text{Cr}}} = 52 \text{ g/mol}$)

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

معادلة ترسيب (اختزال) الكروم هي : $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Cr}(\text{s})$

$$m_{\text{Cr}} = \frac{A_{\text{w}_{\text{Cr}}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cr}} \cdot Z \cdot F}{A_{\text{w}_{\text{Cr}}} \cdot I}$$

$$t = \frac{35.3 \times 3 \times 96500}{52 \times 6}$$

$$t = 32754.327 \text{ S}$$

$$t = 32754.327 \times \left(\frac{1 \text{ h}}{3600} \right) \text{ hours}$$

$$t = 9.098 \text{ hours}$$

مثال (٢٨)

ما مقدار الزمن اللازم لمرور تيار شدته (10 A) خلال خلية بها مصهور

كلوريد الباريوم (BaCl_2) حتى ينتج كمية مقدارها :

(أ) 15 g من الباريوم.

(ب) احسب كمية الكلور المتكونة.

حيث أن ($A_{\text{w}_{\text{Ba}}} = 137.3$, $A_{\text{w}_{\text{Cl}}} = 35.5$)

الحل

(أ) 15 g of Ba :

معادلة اختزال (ترسيب) الباريوم : $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Ba}(\text{s})$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$m_{Ba} = \frac{Aw_{Ba} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{Ba} \cdot Z \cdot F}{Aw_{Ba} \cdot I}$$

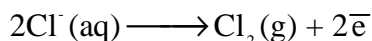
$$t = \frac{15 \times 2 \times 96500}{137.3 \times 10}$$

$$t = 2108.52 \text{ S}$$

$$t = 0.586 \text{ h}$$

(ب) حساب كمية الكلور المتكونة في نفس المدة :

معادلة تكوين غاز الكلور (تفاعل الأكسدة) :



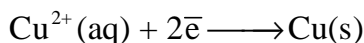
$$m_{Cl_2} = \frac{Mw_{Cl_2} \cdot I \cdot t}{Z F}$$

$$m_{Cl_2} = \frac{(2 \times 35.5) \times (10) \times (2108.52)}{2 \times 96500}$$

$$m_{Cl_2} = 7.76 \text{ g}$$

مثال (٢٩)

احسب عدد الساعات اللازمة لتيار مقداره (4 A) ليرسب (127 g) من النحاس من محلول كبريتات النحاس ($CuSO_4$)، علماً بأن التفاعل عند الكاثود هو:



علماً بأن : ($Aw_{Cu} = 63.5$, $1 F = 96500 \text{ C}$)

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

$$m_{\text{Cu}} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot Z \cdot F}{A_w \cdot I}$$

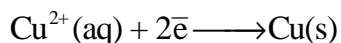
$$t = \frac{127 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 4}$$

$$t = 96500 \text{ S}$$

$$t = 26.8 \text{ h}$$

مثال (٣٠)

احسب عدد الساعات اللازمة لتيار كهربائي مقداره (7 A) ليرسب (241 g) من النحاس من محلول كلوريد النحاس CuCl_2 علماً بأن التفاعل عند الكاثود هو :



(حيث $A_{w\text{Cu}} = 63.5$, $1 \text{ F} = 96500 \text{ C}$)

الحل

$$m_{\text{Cu}} = \frac{A_w \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot Z \cdot F}{A_w \cdot I}$$

$$t = \frac{241 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 7}$$

$$t = 104641.2 \text{ S}$$

$$t = 29.067 \text{ h}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

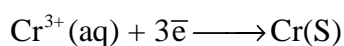
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣١)

إذا لزم (96.5 C) لترسيب (0.0177 g) من الكروم الثلاثي (Cr^{3+})
بالتحليل الكهربائي. احسب الوزن الذري للكروم ($F = 96500$)

الحل

معادلة الترسيب :



$$m_{\text{Cr}} = \frac{A_{\text{w}_{\text{Cr}}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$0.0177 = \frac{A_{\text{w}_{\text{Cr}}} \times 96.5\text{C}}{3 \times 96500}$$

$$A_{\text{w}_{\text{Cr}}} = \frac{0.0177 \times 3 \times 96500}{96.5}$$

$$A_{\text{w}_{\text{Cr}}} = 53.1 \text{ g/mol}$$

مثال (٣٢)

ما شدة التيار بالأمبير اللازمة لترسيب (0.225 g) من Ni من محلول
 NiSO_4 في زمن قدره (10 Min) ($F = 96500 \text{ C}$) ، والكتلة
الذرية ($A_{\text{w}_{\text{Ni}}} = 58.71$).

الحل

بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Ni}} = \frac{A_{\text{w}_{\text{Ni}}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$I = \frac{m_{\text{Ni}} \cdot Z \cdot F}{A_{\text{w}_{\text{Ni}}} \cdot t}$$

$$I = \frac{0.225 \times 2 \times 96500}{58.71 \times (10 \times 60)}$$

$$I = 1.23 \text{ A}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

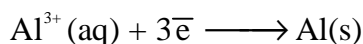
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣٣)

ما كتلة الألومنيوم التي تترسب بالتحلل الكهربائي نتيجة لمرور تيار قدره 40 A ولمدة 30 Min ($A_{w_{Al}} = 27$)

الحل

معادلة التفاعل :



بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{Al} = \frac{A_{w_{Al}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$m_{Al} = \frac{27 \times 40 \times (30 \times 60)}{3 \times 96500}$$

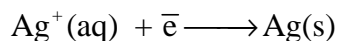
$$m_{Al} = 6.715g$$

مثال (٣٤)

كم ثانية تلزم لترسيب (21.4 g) من الفضة من محلول نترات الفضة $AgNO_3$ بتيار قدره (10.0 A) (الكتلة الذرية $A_{w_{Ag}} = 108$) .

الحل

معادلة التفاعل



بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{Ag} = \frac{A_{w_{Ag}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{Ag} \cdot Z \cdot F}{A_{w_{Ag}} \cdot I}$$

$$t = \frac{21.4 \times 1 \times 96500}{108 \times 10}$$

$$t = 1912.13 S$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

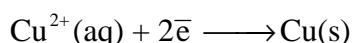
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣٥)

كم دقيقة تلزم لطلاء (5.00 g) من النحاس من محلول كبريتات النحاس بتيار قدره (5.00 A) (الكتلة الذرية للنحاس : $A_{w_{Cu}} = 63.5 \text{ g/mol}$)

الحل

معادلة التفاعل



بتطبيق قانون فاراداي الأول :

$$m_{\text{Cu}} = \frac{A_{w_{\text{Cu}}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F}$$

$$t = \frac{m_{\text{Cu}} \cdot Z \cdot F}{A_{w_{\text{Cu}}} \cdot I}$$

$$t = \frac{5 \times 2 \times 96500}{63.5 \times 5}$$

$$t = 3039.37 \text{ S}$$

$$t = 3039.37 \text{ S} \times \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ S}} \right)$$

$$t = 50.66 \text{ Min}$$

مثال (٣٦)

في إحدى التجارب، وصل كولومتران (خليتان) على التوالي، إحداهما يحتوي محلول كبريتات النحاس (CuSO_4) والثاني يحوي ملحاً مجهولاً (X) وقد وجد أن (1.25 g) من النحاس قد تم الطلاء بها خلال نفس الفترة الزمنية التي استعمل فيها للطلاء 3.42 g من الفلز المجهول (X) .

أ) إذا كانت حالة التأكسد لأيون الفلز المجهول هي (+2) فاحسب الكتلة المولية (الوزن الجزيئي) للمجهول ($A_{w_{Cu}} = 63.5$)

ب) كم مولاً من الإلكترونات مرت خلال هذا الكولوميتير.

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

أ) حساب الكتلة المولية للمجهول :

بتطبيق قانون فاراداي الثاني :

$$\frac{m_{Cu}}{m_x} = \frac{Ew_{Cu}}{Ew_x}$$

$$\frac{1.25}{3.42} = \frac{63.5/2}{Ew_x}$$

$$Ew_x = \frac{3.42(63.5/2)}{1.25}$$

$$Ew_x = 86.87$$

ولإيجاد الوزن المولي (الجزئي) من قيمة الوزن المكافئ :

$$Mw_x = Ew_x \times 2 = 86.87 \times 2 = 173.74 \text{ g/mol}$$

ب) عدد مولات الإلكترونات التي مرت خلال هذا الكولوميتري :

نحسب أولاً كمية الكهرباء ($Q = I t$) التي مرت من قانون فاراداي الأول باستخدام كتلة أحد العنصرين المترسبين وليكن النحاس :

$$m_{Cu} = \frac{Aw. I. t}{Z. F}$$

$$1.25 = \frac{63.5 \times (I. t)}{2 \times 96500C}$$

$$I. t = \frac{1.25 \times 2 \times 96500}{63.5}$$

$$I. t = 3799.2 \text{ C}$$

ومن المعلوم أن مرور ($1 F = 96500 \text{ C}$) يعني مرور مول واحد من الإلكترونات وهو يعادل عدد أفوجادرو من الإلكترونات :

$$96500 \text{ C} \longrightarrow 1 \text{ mole} \longrightarrow 6.023 \times 10^{23} \text{ e}^-$$

$$3799.2 \text{ C} \longrightarrow n \text{ e}^- \longrightarrow X \text{ e}^-$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

وبأخذ أحد العلاقتين :

$$96500 \text{ C} \longrightarrow 6.023 \times 10^{23} \bar{e}$$

$$3799.2 \text{ C} \longrightarrow X \bar{e}$$

$$Xe = \frac{3799 \times 6.023 \times 10^{23}}{96500}$$

$$Xe = 2.37 \times 10^{22} \bar{e}$$

مثال (٣٧)

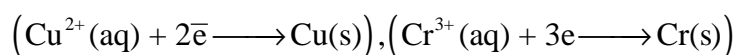
وصل كولومتران (خليتان) على التوالي بحيث يمر نفس التيار في كل منهما، وفي إحدى التجارب تم ترسيب (0.125 mol) من النحاس (Cu) من محلول كبريتات النحاس (CuSO_4) في أحد الكولومترات.

كم مولاً من الكروم (Cr) رسبت في نفس الوقت من محلول كبريتات الكروم $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$

علماً بأن الكتل الذرية ($A_{w\text{Cu}} = 63.5$, $A_{w\text{Cr}} = 52$) .

الحل

معادلتا الترسيب هما :



أولاً : نوجد الأوزان المكافئة لكلا الفلزين :

$$E_{w\text{Cu}} = \frac{A_{w\text{Cu}}}{Z_{\text{Cu}}} = \frac{63.5}{2} = 31.75$$

$$E_{w\text{Cr}} = \frac{A_{w\text{Cr}}}{Z_{\text{Cr}}} = \frac{52}{3} = 17.33$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

ثانياً : نحول وزن مولات النحاس المترسبة الى وزن بالجرام حيث :

$$m_{\text{Cu}} = n_{\text{Cu}} \times A_{\text{w}_{\text{Cu}}} = 0.125 \times 63.5 = 7.94 \text{ g}$$

ثالثاً : نوجد وزن الكروم المترسب من قانون فاراداي الثاني :

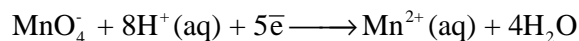
$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Cr}}} &= \frac{E_{\text{w}_{\text{Cu}}}}{E_{\text{w}_{\text{Cr}}}} \\ \frac{7.94}{m_{\text{Cr}}} &= \frac{31.75}{17.33} \\ m_{\text{Cr}} &= \frac{7.94 \times 17.33}{31.75} \\ m_{\text{Cr}} &= 4.3 \text{ g} \end{aligned}$$

ثم نحول هذا الوزن للكروم الى مولات كما هو مطلوب في السؤال :

$$n_{\text{Cr}} = \frac{m_{\text{Cr}}}{A_{\text{w}_{\text{Cr}}}} = \frac{4.3}{52} = 0.083 \text{ mol}$$

مثال (٣٨)

برمنجنات البوتاسيوم يتم اختزالها على الكاثود طبقاً للتفاعل التالي :



احسب الزمن اللازم لاختزال (5.2 g) من البرمنجنات باستخدام تيار ثابت قدره (0.025 A) علماً بأن الوزن الجزيئي لبرمنجنات البوتاسيوم (158.0 g/mol).

الحل

$$\begin{aligned} m_{\text{MnO}_4^-} &= \frac{M_{\text{w}} \cdot I \cdot t}{Z \cdot F} \\ m_{\text{MnO}_4^-} &= \frac{158 \times 0.025 \times t}{5 \times 96500} \\ m_{\text{MnO}_4^-} &= 635 \text{ s} \end{aligned}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

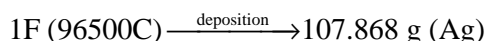
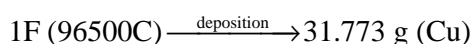
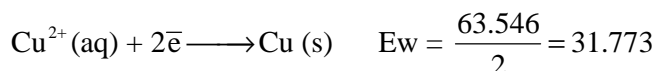
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٣٩)

في خلية تحليل كهربائي لترسيب النحاس من كبريتات النحاس (CuSO_4) ثم توصيلها على التوالي مع خلية أخرى لترسيب الفضة في محلول نترات الفضة (AgNO_3)، كان وزن الكاثود في خلية الفضة أخف من كاثود خلية النحاس بمقدار (0.1 g). فإذا تم استخدام تيار ثابت مقداره (0.1 A)، ما الزمن اللازم لكي يصبح وزن كاثود الفضة يساوي وزن كاثود النحاس.

الحل

حيث أن كمية الكهرباء المارة في الخليتين واحدة، لذلك فإن مرور واحد فاراداي (96500 C) يرسب مكافئ جرامي واحد من النحاس (31.77 g) والفضة (107.88 g).



وبالتالي فإن وزن الفضة المترسب على كاثود الفضة يكون أكبر من وزن النحاس المترسب على كاثود النحاس بقيمة مقدارها :

$$107.868 - 31.773 = 76.095 \text{ g}$$

وبناء على المعطى في المسألة من أن وزن كاثود النحاس يوزيد عن وزن كاثود الفضة بمقدار (0.1 g)، ومن هنا فإنه لكي يساوي وزن كاثود

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفضة وزن كاثود النحاس فلا بد له أن يزيد بمقدار (0.1 g) وبالتالي فإننا نحتاج الى معرفة كمية الكهرباء (Q = It) اللازمة لإحداث ذلك.

$$96500 \text{ C} \longrightarrow 76.095 \text{ g (excess of Ag)}$$

$$X \text{ C} \longrightarrow 0.10 \text{ g}$$

$$X = \frac{0.10 \text{ g} \times 96500 \text{ C}}{76.095 \text{ g}}$$

$$X = 126.815 \text{ C}$$

وبالتالي لحساب الزمن اللازم لمرور هذه الكمية من الكهرباء نتبع العلاقة :

$$Q = I t$$

$$126.815 = 0.1 \times t$$

$$t = \frac{126.815}{0.1}$$

$$t = 1268.15 \text{ s}$$

إذاً الزمن اللازم لكي يكون وزن النحاس يساوي وزن

$$\text{كاثود الفضة} = 1268.15 \text{ s}$$

مثال (٤٠)

احسب الزمن اللازم لتحضير (47 L) من غاز الأكسجين مقاساً فوق سطح الماء عند ضغط مقداره (735 mmHg) ودرجة حرارة (35 °C). وذلك بالتحلل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس، علماً بأن التيار المار شدته تساوي (15.5 A)، وضغط بخار الماء عند درجة (35 °C) هو (42 mmHg).

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

أولاً نحسب ضغط الأكسجين النقي والذي يحسب من الفرق بين الضغط الكلي وضغط بخار الماء وفقاً لقانون دالتون للضغوط الجزئية.

$$P_t = P_{O_2} + P_{H_2O}$$

$$735 \text{ mmHg} = P_{O_2} + 42 \text{ mmHg}$$

$$P_{O_2} = (735 - 42) \text{ mmHg}$$

$$P_{O_2} = 693 \text{ mmHg}$$

ثانياً نحسب كمية الأكسجين المتجمعة فوق سطح الماء من قانون الغاز المثالي :

$$PV = n RT$$

$$\left(\frac{693 \text{ mm Hg}}{760 \text{ mmHg atm}^{-1}} \right) \times 47 \text{ L} = n \times 0.0821 \text{ L.atm mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \times 308 \text{ K}$$

$$42.857 = n \times 25.287$$

$$n_{O_2} = \frac{42.857}{25.287}$$

$$n_{O_2} = 1.695 \text{ mol}$$

$$m_{O_2} = n_{O_2} \text{ Mw}_{O_2}$$

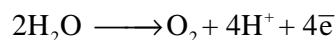
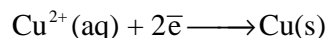
$$m_{O_2} = 1.695 \times 32$$

$$m_{O_2} = 54.24 \text{ g}$$

ومن المعلوم أنه في حالة التحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس فإنه تحدث التفاعلات التالية :

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



فالماء هو الذي يتأكسد ليعطي الأكسجين (لأنه أسهل في أكسدته من أكسدة الكبريتات) ويلزم مرور أربعة مولات من إلكترونات إلى القطب لكل مول من غاز الأكسجين.

وبتطبيق قانون فاراداي لمعرفة الزمن اللازم لتحرير (45.24 g) من الأكسجين وفقاً للتفاعل : $(2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-})$:

$$m = \frac{\text{Mw. I. t}}{\text{Z.F}}$$

$$54.24 = \frac{32 \times 15.5 \times t}{4 \times 96500}$$

$$t = \frac{54.24 \times 4 \times 96500}{32 \times 15.5}$$

$$t = 42210.968 \text{ s}$$

$$t = 11.72 \text{ h}$$

مثال (٤١)

مرر تيار كهربائي على ثلاثة خلايا مربوطة على التوالي تحتوي على محاليل كبريتات النحاس (CuSO_4)، نترات الفضة (AgNO_3)، ويوديد البوتاسيوم (KI). فما وزن الفضة واليود المتحررين (المترسبين) عند ترسيب (1.25 g) من النحاس.

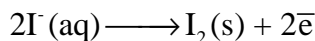
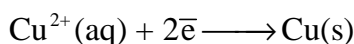
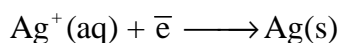
$$(\text{Aw}_{\text{Cu}} = 63.546, \text{Aw}_{\text{Ag}} = 107.868, \text{Aw}_{\text{I}} = 126.904)$$

الحل

تفاعلات الترسيب هي على التالي :

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



وبتطبيق قانون فاراداي الثاني لإيجاد :

أولاً : كمية الفضة :

$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{Ag}}} &= \frac{Ew_{\text{Cu}}}{Ew_{\text{Ag}}} \\ \frac{1.25}{m_{\text{Ag}}} &= \frac{(63.546/2)}{(107.868/1)} \\ m_{\text{Ag}} &= 4.236 \text{ g} \end{aligned}$$

ثانياً : كمية اليود :

$$(Aw_{\text{Cu}} = 63.546, Aw_{\text{Ag}} = 107.868, Aw_{\text{I}} = 126.904)$$

$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{Cu}}}{m_{\text{I}_2}} &= \frac{Ew_{\text{Cu}}}{Ew_{\text{I}_2}} \\ \frac{1.25}{m_{\text{I}_2}} &= \frac{(63.546/2)}{(126.904/2)} \\ m_{\text{I}_2} &= 2.496 \text{ g} \end{aligned}$$

مثال (٤٢)

عند إمرار تيار قدره (2 A) لمدة (1000 S) خلال محلول كبريتات النحاس (CuSO₄) باستخدام قطب النحاس، فإن (0.658 g) من معدن النحاس يذوب عند الأنود ويترسب عند الكاثود. احسب الوزن عندما يمرر تيار مقداره (0.5 A) لمدة (1200 s).

الحل

$$\begin{aligned} \frac{m_{\text{Cu}_1}}{m_{\text{Cu}_2}} &= \frac{Q_2}{Q_1} \\ \frac{m_{\text{Cu}_1}}{0.658} &= \frac{0.5 \times 1200}{2 \times 1000} \\ m_{\text{Cu}_1} &= \frac{0.658 \times 0.5 \times 1200}{2 \times 1000} \\ m_{\text{Cu}_1} &= 0.1974 \text{ g} \end{aligned}$$

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

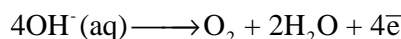
إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٤٣)

ما حجم الأكسجين المتحرر من محلول مائي (NaOH) من إمرار تيار مقداره (2 A) لمدة ساعة ونصف. علماً بأن درجة الحرارة هي (27 °C) والضغط هو (1 atm).

الحل

نحسب أولاً من خلال قانون فاراداي الأول كمية الأكسجين المتحررة :



$$m_{\text{O}_2} = \frac{\text{Mw} \times I \times t}{Z \times F}$$

$$m_{\text{O}_2} = \frac{32 \times 2 \times 1.5 \times 3600}{4 \times 96500}$$

$$m_{\text{O}_2} = 0.895 \text{ g}$$

$$n_{\text{O}_2} = \frac{0.895 \text{ g}}{32 \text{ g mol}^{-1}}$$

$$n_{\text{O}_2} = 0.0280 \text{ mol}$$

ولحساب حجم غاز الأكسجين نطبق معادلة الغاز المثالي :

$$PV = n R T$$

$$V = \frac{n R T}{P}$$

$$V = \frac{0.0280 \times 0.0821 \times 300}{1}$$

$$V = 0.6896 \text{ L}$$

$$V = 689.6 \text{ ml}$$

مثال (٤٤)

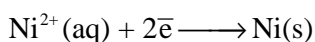
تم استعمال قطبين من البلاتين في عملية التحلل الكهربائي لمحلول نترات النيكل $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ وكان التيار المستعمل (5 A) واستمر إمراره مدة

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

(30 Min.) . ما وزن النيكل الذي ينتج عند القطب السالب (الكتلة الذرية للنيكل = 58.69).

الحل



$$m_{\text{Ni}} = \frac{A_w \times I \times t}{Z \times F}$$

$$m_{\text{Ni}} = \frac{58.69 \times 5 \times 30 \times 60}{2 \times 96500}$$

$$m_{\text{Ni}} = 2.74 \text{ g}$$

مثال (٤٥)

استعمل تيار مقداره (3.5 A) في التحليل الكهربائي لحامض الكبريتيك. ما الفترة الزمنية اللازمة لتحرير (5 g) من الأكسجين عند القطب الموجب؟

الحل

تفاعل تحرير الأكسجين عند القطب الموجب عبارة عن أكسدة الماء :



$$m_{\text{O}_2} = \frac{M_w \times I \times t}{Z \times F}$$

$$5 = \frac{32 \times 3.5 \times t}{4 \times 96500}$$

$$t = \frac{5 \times 4 \times 96500}{32 \times 3.5}$$

$$t = 17232.14 \text{ s}$$

$$t = 17232.14 \text{ s}$$

$$t = 287.20 \text{ min.}$$

مثال (٤٦)

في خلية تحليل كهربائي، احسب كم جراماً من Cu تترسب من محلول CuSO₄ بإمرار تيار مقداره (1.5 A) لمدة ساعتين.

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الحل

الجواب : 3.6 g

مثال (٤٧)

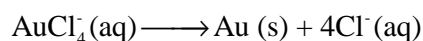
كم من الوقت يلزم لإنتاج (25.0 g) من Cr من محلول (CrCl₃) بإمرار تيار كهربائي مقداره (2.75 A)؟

الحل

الجواب : 14 h

مثال (٤٨)

مرر تيار ثابت الشدة في محلول يحتوي على أيونات كلوريد الذهب (AuCl₄⁻) بين قطبين من معدن الذهب، وبعد مدة عشرة دقائق زاد وزن الكاثود بمقدار (1.314 g).
معادلة تفاعل الإختزال عند الكاثود :



احسب :

أ) كمية الشحنة (كمية الكهرباء) المارة في المحلول

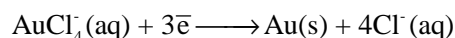
ب) شدة التيار المار.

الحل

أ) لحساب كمية الكهرباء المارة في المحلول نتبع قانون فاراداي الأول :

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



$$m_{\text{Au}} = \frac{A_w \times Q}{Z \times F}$$

$$1.314 = \frac{196.9665 \times Q}{3 \times 96500}$$

$$Q = \frac{1.314 \times 3 \times 96500}{196.9665}$$

$$Q = 1931.310 \text{ C}$$

(ب) لحساب شدة التيار المار في الخلية :

$$Q = I \cdot t$$

$$I = \frac{Q}{t}$$

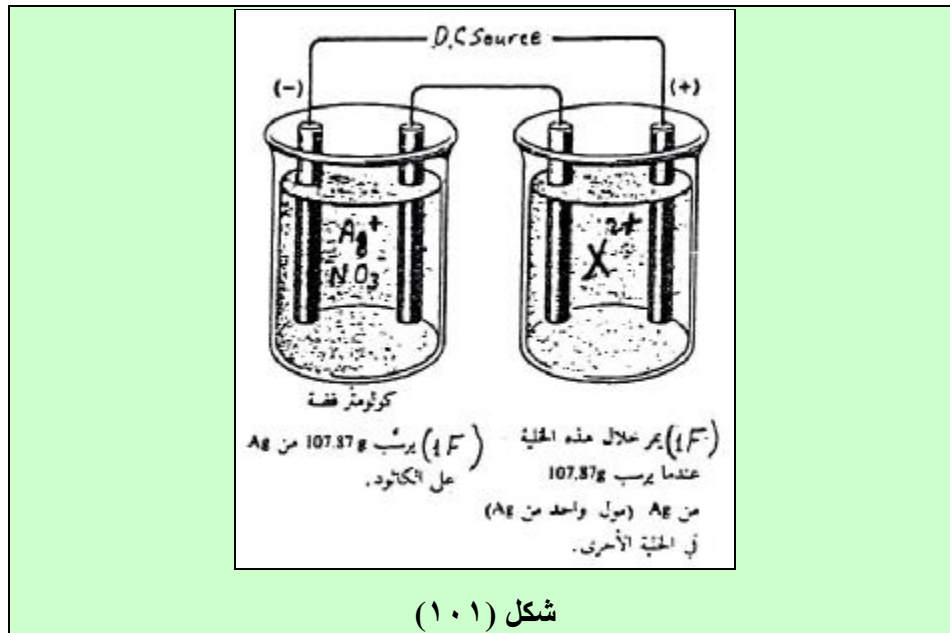
$$I = \frac{1930}{10 \times 60} = 3.22 \text{ A}$$

مثال (٤٩)

في الشكل (١٠١) التالي الخلية اليسرى تحتوي على أيونات الفضة (Ag^+)، والخلية اليمنى على محلول يحتوي على أيونات (X^{2+}) لفلز مجهول (X). مرر نفس لتيار خلال كل من الخليتين لنفس الفترة من الوقت. وعندما قطع التيار وغسلت الأقطاب، وجففت، ووزنت وجد أنه قد ترسب (3.5 g) من الفضة، خلال الفترة الزمنية التي يترسب فيها (2.5 g) من العنصر (X). فما هي الكتلة المولارية للعنصر X ؟

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري



الحل

نحسب الوزن المكافئ للعنصر المترسب (X) بتطبيق قانون فاراداي الثاني :

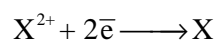
$$\frac{m_{Ag}}{m_X} = \frac{Ew_{Ag}}{Ew_X}$$

$$\frac{3.5}{2.50} = \frac{107.868}{Ew_X}$$

$$Ew_X = \frac{2.50 \times 107.868}{3.5}$$

$$Ew_X = 77.05$$

ونظراً لأن تفاعل اختزال العنصر (X) :



فإنه يمكن معرفة الوزن الذري للعنصر (X) من العلاقة :

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

$$Ew_x = \frac{Aw_x}{Z}$$

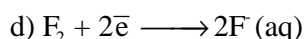
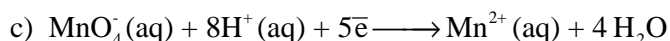
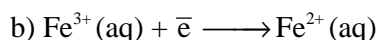
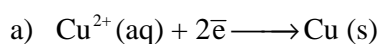
$$Aw_x = Ew_x \times Z$$

$$Aw_x = 77.05 \times 2$$

$$Aw_x = 154.1$$

مثال (٥٠)

كم فاراداي يلزم لاختزال مول واحد من كل مما يلي ليعطي الناتج المبين :



مثال (٥١)

كم عدد الإلكترونات الذي يوازي (1 C) من الشحنة؟

مثال (٥٢)

كم مولاً من الإلكترونات تعطى بواسطة :

أ) 8950 C

ب) تيار مقداره (1.5 A) لمدة (30 S).

ج) تيار مقداره (14.7 A) لمدة (10 min).

مثال (٥٣)

بين كم دقيقة تلزم لحدوث ما يلي :

أ) إنتاج (10500 C) باستعمال تيار قدره (25 A)

ب) إنتاج (0.65 F) باستعمال تيار قدره (15 A).

ج) اختزال (0.20 mol) من Cu^{2+} إلى Cu باستعمال تيار قدره (12 A).

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٥٤)

كم ثانية تلزم لترسيب (21.4 g) من الفضة من محلول AgNO_3 بتيار قدره (10.0 A).

مثال (٥٥)

كم ساعة تلزم لترسيب (35.3 g) من Cr من محلول CrCl_3 بتيار قدره (6.00 A)؟

مثال (٥٦)

كم دقيقة تلزم لطلاء (5.00 g) من النحاس من محلول CuSO_4 بتيار قدره (5.00 A)؟

مثال (٥٧)

ما التيار اللازم لترسيب (0.225 g) من النيكل من محلول NiSO_4 في زمن قدره عشر دقائق (100.0 min).

مثال (٥٨)

في إحدى التجارب، وصل كولومتران على التوالي، أحدهما يحتوي على CuSO_4 ، والثاني على ملح مجهول (X). وقد وجد أن (1.25 g) من النحاس قد تم الطلاء بها خلال نفس الفترة الزمنية التي استعمل فيها للطلاء (3.42 g) من الفلز المجهول.

(أ) كم مولاً من الإلكترونات مرت خلال هذا الكولومتر؟

(ب) إذا كانت حالة التأكسد لأيون الفلز المجهول (+2) فما هي الكتلة المولارية للمجهول؟

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

مثال (٥٩)

وصل كولومتران على التوالي بحيث يمر نفس التيار في كل منهما، وفي إحدى التجارب تم ترسيب (0.125 mol) من Cu من محلول CuSO_4 في أحد الكولومترين. كم مولاً من Cr رسبت في نفس الوقت من محلول $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ في الآخر؟

مثال (٦٠)

ما التيار اللازم لإنتاج (50.0 cm^3) من غاز الأكسجين مقاساً عند (STP) بالتحليل الكهربائي للماء لمدة ثلاث ساعات (3.00 h)؟

مثال (٦١)

كم مولاً من الإلكترونات تلزم لإنتاج :

(أ) 10.0 g من Al من مصهور Al_2O_3

(ب) (5.00 g) من Na من مصهور NaCl

(ج) (5.00 g) من Mg من مصهور MgCl_2

الفصل السابع والعشرون : قوانين فاراداي

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثامن والعشرون : كفاءة التيار

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثامن والعشرون

كفاءة التيار

والحيود عن قوانين فاراداي

الفصل الثامن والعشرون : كفاءة التيار

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

الفصل الثامن والعشرون

كفاءة التيار

إن الجزء الأكبر من التيار المار في الخلية أثناء التحليل الكهربائي يستهلك في تفاعلات كيميائية تسمى (Faradic Current)، والجزء المتبقي من التيار يستخدم في أغراض أخرى (Non-Faradic Current) والنسبة بين كمية الكهرباء التي تم الحصول عليها من التحليل الكهربائي وكمية الكهرباء التي تمر في المحلول (المحسوبة نظرياً من قوانين فاراداي) تعرف بكفاءة التيار (Current Efficiency).

$$\% \text{ Current Efficiency} = \frac{\text{Observed Quality of Electricity}}{\text{Theoretical Quality of Electricity}} \times 100$$

تعريف

كفاءة التيار هي ذلك القدر من التيار الذي يستهلك في إنتاج المنتج الأساسي أو الرئيسي.

أسباب انخفاض كفاءة التيار أثناء العمليات الكهروكيميائية

العوامل التي تسبب الحيود عن قوانين فاراداي

توجد عدة عوامل تسبب الحيود عن قوانين فاراداي (أي تسبب انخفاض كفاءة التيار عن 100 %) ومن هذه العوامل :

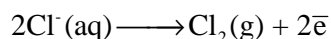
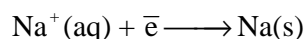
١) إعادة اتحاد المواد الأولية الناتجة على سطح القطب Recombination of Primary Electrode Products

في حالة التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم (NaCl) باستخدام قطب الزئبق ككاتود تكون نواتج الكاثود الأولية (Na/Hg)، فإذا لم تؤخذ

الفصل الثامن والعشرون : كفاءة التيار

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

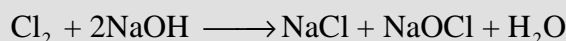
الإحتياجات اللازمة لمنع تلامسها مع نواتج الأنود (هي غاز الكلور Cl_2) فتكون النتيجة إعادة اتحاد الصوديوم (Na) مع الكلور (Cl_2) واستهلاك كمية من الكهرباء في تفاعلات غير مفيدة ومن ثم انخفاض كفاءة التيار.



مزيد من القراءة

(إعادة اتحاد نواتج المصعد والمهبط)

ومثال ذلك تحليل محلول كلوريد الصوديوم حيث يتكون عند المهبط هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) بينما يتكون عند المصعد غاز الكلور وهو غاز له ذوبانية محدودة في الماء فإذا لم تصمم الخلية الكهربائية التصميم الملائم فإننا نجد أن هذا الغاز ينتشر نحو المهبط حيث يتفاعل مع هيدروكسيد الصوديوم مكوناً ما يسمى بأوكسي كلوريد الصوديوم (NaOCl). وكننتيجة لذلك تقل كمية الصودا الكاوية المتواجدة نتيجة استهلاكها في التفاعل السابق والذي يمكن توضيحه بالمعادلة التالية :



ولذلك فإنه في مثل هذه الحالة يجب فصل نواتج المصعد عند المهبط وذلك عن طريق استخدام حاجز مسامي (diaphragm or porous membrane) والذي يسمح بانتشار الأيونات ولا يسمح بانتشار الجزيئات وبذلك يمكن تحسين كفاءة التيار للخلية. أما إذا كان الهدف الأساسي هو إنتاج أوكسي كلوريد الصوديوم فإنه في هذه الحالة يجب تخليص الخلية من هذا الحاجز المسامي مع مراعاة تزويد الخلية بمقلب كي يعمل على خلط نواتج المصعد والمهبط.

الفصل الثامن والعشرون : كفاءة التيار

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

٢) عدم ثبات النواتج الأولية (الأساسية) عند الأقطاب

Instability of Primary Electrode Products

- في المثال السابق نجد أن الناتج (Na/Hg) غير ثابت وحساس جداً للרטوبة والهواء ولا بد من حمايته من الجو الخارجي (Protected from the atmosphere).
- وكما هو الحال في عملية إنتاج الألومنيوم فإن الحرارة الشديدة قد تؤدي إلى تبخر جزء منه ويتبع ذلك أن تكون الكمية المتراكمة عند المهبط أقل من الكمية المفروض إنتاجها وفقاً لقوانين فاراداي.

٣) حدوث بعض التفاعلات الكيميائية مع القطب أو الإلكتروليت المستخدم

Chemical or Physical Reactions with Electrodes of Electrolysis

من التحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم (NaCl) نجد أن Cl_2 يهاجم البلاتين أو الجرافيت كأنود، أو قد يذوب في الماء مكوناً هيبوكلوريت، ويمكن أيضاً اتحاد Cl_2 مع H_2 أو أي قاعدة تكونت من (Na/Hg).

٤) حدوث تفاعلات قطبية غير مفيدة عند الأقطاب

Unproductive Electrode Reactions

- مثل تصاعد الهيدروجين جنباً إلى جنب أثناء عمليات ترسيب الفلزات كهربياً وفي مثل هذه الحالة نجد أن جزءاً من التيار قد تم فقدته في عمليات إنتاج الهيدروجين مما يؤدي إلى عدم كفاءة التيار.
- في حالة استخدام تيار ذو شدة مرتفعة للتحليل الكهربائي لمحلول كبريتات النحاس (CuSO_4) واستخدام أقطاب نحاس، نجد أن بعض التيار

الفصل الثامن والعشرون : كفاءة التيار

إعداد /د. عمر بن عبد الله الهزاري

يستهلك في إنتاج غاز الهيدروجين $(2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2(g))$ بدلاً من

استخدامه في ترسيب النحاس على الكاثود $(Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu(s))$.

- إذا تم استخدام قطب نحاس غير نقي كأنود نجد أيضاً استهلاك جزء من التيار في ذوبان الشوائب بدلاً من ذوبان قطب النحاس لكي يعوض المحلول بأيونات النحاس (Cu^{2+}) التي تترسب على الكاثود في صورة فلز النحاس.

(ه) تولد حرارة Generation of Heat

باستخدام تيار ذي شدة مرتفعة نجد انخفاض كفاءة التيار بسبب استهلاك جزء من التيار في إنتاج حرارة، وأيضاً بزيادة مقاومة المحلول تتولد كمية من الحرارة.